N° d'ordre :
155

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE CARRIER

1ère Thèse - **Contribution à l'étude thermodynamique de la condensation de la vapeur d'eau.**

2ème Thèse - **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 1er Juillet 1965 devant la Commission d'examen :

Président : M. A. ROUSSET, Membre correspondant de l'Académie des Sciences, Professeur

Examinateurs : M. R. SERVANT, Professeur
M. C. LAFARGUE, Professeur

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

N° d'ordre :
155

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE CARRIER

1ère Thèse - **Contribution à l'étude thermodynamique de la condensation de la vapeur d'eau.**

2ème Thèse - **Propositions données par la Faculté.**

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Soutenues le 1er Juillet 1965 devant la Commission d'examen :

Président : M. A. ROUSSET, Membre correspondant de l'Académie des Sciences, Professeur

Examinateurs : M. R. SERVANT, Professeur
M. C. LAFARGUE, Professeur

1965

FACULTÉ DES SCIENCES

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

MM.

Doyen honoraire..... BRUS

Doyen..... CALAS

Professeurs honoraires

DAURE..... .. Recteur honoraire de l'Académie de CAEN

KASTLER..... Professeur à la Sorbonne
QUELET..... Professeur à la Sorbonne
PISOT..... Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN..... Professeur à la Sorbonne

Professeurs

DANGEARD..... Botanique
GENEVOIS..... Chimie biologique et Physiologie végétale
MILLOUX..... Calcul infinitésimal
CAU..... Physique expérimentale
BRUS..... Chimie
AVEL..... Zoologie et physiologie animale
ROUSSET..... Physique générale
ROGER..... Mécanique rationnelle
WEILL..... Anatomie comparée et embryogénie
DUFRESNOY..... Mathématiques générales
LAFON..... Physiologie générale
BOUNHIOL..... Biologie animale
SERVANT..... Physique
CALAS..... Chimie organique
GAY..... Minéralogie
PACAULT..... Chimie physique
SCHOELLER..... Géologie
DAVID..... Biologie végétale
COLMEZ..... Méthodes mathématiques de la physique
CAMBAR..... Biologie animale
VIGNEAUX..... Géologie
PANOUSE..... Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
ARZELIES..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
RIBEREAU-GAYON..... Oenologie et chimie agricole
RISS..... Mathématiques
GUIZONNIER..... Physique
HAGET..... Zoologie expérimentale
SEMIROT..... Astronomie
CHASTEL..... Physique nucléaire
HAGENMULLER..... Chimie minérale
ALLARD..... Chimie
CREAC'H..... Biologie animale S.P.C.N.
LOUDETTE..... Mécanique physique
PATY..... Chimie
BORDES..... Préhistoire
SECHET..... Botanique

LAFARGUE..... Physique - C.S.U. de PAU
BAGANAS..... Mathématiques
VALENTIN..... Radioélectricité
ENNOUCHI..... Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
EYME..... Botanique
FRAINNET..... Chimie organique
RUAMPS..... Physique électronique
DESCHAMPS.....Chimie - C.S.U. de PAU
HOARAU..... Chimie physique
LALANDE..... Chimie appliquée
MARCHAND..... Chimie
GOTTIS..... Géologie dynamique
Mme TISON..... Calcul des probabilités
LEMANCEAU..... Chimie
CLASTRE.....Cristallographie physique
BLONDEL..... Mathématiques
SOURISSEAU..... Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
JOUSSOT-DUBIEN..... Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
MAYER..... Physique - C.S.U. de PAU
Mlle FAURE-MURET..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mlle LAFFITE..... Physique M.G.P.
ROCH..... Physique
LOCHET..... Physique
VALADE..... Chimie organique
VINDT..... Biologie végétale
REGNIER.....Mathématiques
DESTRIAU.....Chimie
PETIT.....Physique corpusculaire
CLIN..... Géologie
BARAUD.....Chimie biologique
EMBERGER.....Géologie
CARDO..... Psychophysiologie
SIMONOFF.....Chimie physique
BOTHOREL..... Chimie
CHARRU.....Physique M.P.C.

Maître de Conférences honoraire

DE PUYMALY.....

Maîtres de Conférences

BONASTRE.....Chimie - C.S.U. de PAU
LASCOMBE..... Chimie
RIMPAULT..... Mathématiques
VINH MAU..... Physique théorique
BARETS..... Biologie animale
GROMB.....Chimie - C.S.U. de PAU
METTETAL.....Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
BELLON.....Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
HARDY..... Chimie
BERTHE.....Mathématiques - C.S.U. de PAU
Mme VINH MAU..... Physique théorique
BOUSSEAU.....Physique
RIBEREAU-GAYON Pascal.....Chimie organique
DUBOST..... Physique - C.S.U. de PAU
DUPUY..... Physique - C.S.U. de PAU
MENRATH..... Physique
LEVEQUE..... Géologie approfondie
M. N... ..... Biologie générale

Conseiller Administratif

M. LLORENS

A Monsieur le Professeur C. LAFARGUE

en témoignage de ma profonde gratitude

A CEUX QUI ME SONT CHERS

Ce travail a été effectué essentiellement à la Faculté des Sciences de Bordeaux (Collège Scientifique Universitaire de PAU) sous la direction de Monsieur le Professeur C. LAFARGUE. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma sincère reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués au cours de ce travail et l'assurer de mon profond attachement.

Je prie Monsieur le Professeur J. COULOMB, Membre de l'Institut, Président du Centre National des Etudes Spatiales, de trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour l'intéret qu'il a porté à ces recherches.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur A. ROUSSET, Membre correspondant de l'Académie des Sciences, ainsi qu'à Monsieur le Professeur R.SERVANT pour m'avoir fait l'honneur de s'intéresser à mes travaux et d'accepter de faire partie du Jury de cette thèse.

J'adresse mes remerciements sincères à mes camarades de laboratoire pour la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée, ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont aidé à poursuivre ces expériences, plus particulièrement Madame et Monsieur BARNAUD, Collaborateurs Techniques du C. N. R. S. qui y ont fréquemment participé avec un constant dévouement.

INTRODUCTION

Généralités

Historique

Présentation du travail

GENERALITES

Les nuages constituent la phase ultime du cycle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère avant son retour au sol sous forme de pluie, de neige et parfois de grêle. La répartition, ainsi que l'intensité de ces précipitations, jouent un rôle important dans l'économie humaine. Il n'est donc pas surprenant que l'homme cherche à agir sur l'évolution des nuages afin de lutter contre des fléaux tels que : l'absence ou l'excès de pluie, les chutes de grêle, souvent catastrophiques.

La recherche des moyens propres à modifier l'évolution des nuages est assez récente et consiste à agir sur leur instabilité colloïdale ou la métastabilité des gouttelettes surfondues. Le peu de succès des tentatives effectuées doit sans doute être attribuée à notre connaissance imparfaite de la physique des nuages (structures granulométriques, limites de stabilité, processus exact de la condensation de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, mécanisme de la résolution des nuages sous forme de précipitations).

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés plus particulièrement au problème de la condensation de la vapeur d'eau dans l'atmosphère. Cette condensation est liée à la présence de "germes" ou "noyaux de condensation" comme l'ont mis en évidence COULIER (1875) et AITKEN (1880). Il existe sans aucun doute plusieurs catégories de noyaux de condensation. Certains d'entre eux sont hygroscopiques et peuvent jouer un rôle, dans l'atmosphère, à des humidités relatives assez basses. Ces noyaux donnent des gouttelettes de solution saline qui se mettent en équilibre de pression de vapeur avec l'atmosphère qui les entoure, par condensation ou évaporation. Ces gouttelettes sont en partie responsables des modifications de transparence de l'atmosphère. WRIGHT (1940) a, en effet, montré qu'elle est fonction de l'humidité de l'air, donc du diamètre des gouttelettes atmosphériques.

La transparence de l'atmosphère diminue brutalement dans les nuages ou les brouillards, c'est à dire dans les régions où l'humidité relative de l'air approche de 100%. De même la théorie laisse prévoir une brusque variation des propriétés des noyaux de condensation au voisinage de la saturation en vapeur d'eau. Certaines gouttelettes atmosphériques peuvent alors atteindre des diamètres tels qu'elles deviennent thermodynamiquement instables et sont susceptibles de grossir indéfiniment. Leur diamètre est, dans ce cas, fonction de la quantité d'eau condensable et ne dépend plus du noyau de condensation qui leur a donné naissance. L'expérience confirme ce résultat : il ne semble pas exister de relation entre les dimensions des gouttes nuageuses et des résidus qu'elles laissent après évaporation. De même, l'étendue, l'allure du spectre de répartition des gouttes en fonction de leur diamètre, les concentrations en gouttes, sont

extrêmement variables suivant les nuages étudiés.

L'analyse des travaux effectués dans ce domaine conduit à penser que seule une meilleure connaissance du processus initial de la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique permettrait de préciser le rôle joué par les noyaux de condensation dans la formation des nuages. Il nous a paru hors de doute que les prélèvements effectués dans un nuage, non pas au début de sa formation, mais au cours de son évolution, ne peuvent permettre d'accéder au début du phénomène de condensation. Les nuages constituent, en effet, un milieu évolutif et hétérogène dont le passé est généralement inconnu. L'étude devait donc être abordée en laboratoire dans des conditions physiques parfaitement connues et, par suite, reproductibles.

HISTORIQUE

Comme nous venons de le montrer très brièvement, le problème de la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique couvre un domaine très vaste allant de l'étude des noyaux de condensation à celle de la microstructure des nuages et des brouillards. Ces diverses questions ont fait l'objet d'un nombre considérable de mémoires ce qui rend inévitable des omissions. En multipliant les références bibliographiques nous avons craint de masquer les résultats les plus significatifs. Nous rapporterons donc ce qui nous paraît être l'essentiel de nos connaissances actuelles sur :

- les noyaux de condensation : Techniques de prélèvement, résultats, nature chimique et origine.
- les résultats expérimentaux et théoriques sur le comportement des noyaux hygroscopiques en fonction de l'humidité de l'air.
- les nuages et les brouillards : techniques de prélèvement, résultats granulométriques, étude des brouillards artificiels.
- l'interprétation théorique de la microstructure des nuages.

Il nous a semblé logique de ne mentionner les résultats théoriques proposés par différents auteurs qu'au cours de l'exposé consacré à une recherche d'interprétation des résultats expérimentaux.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les expérimentateurs ont souvent utilisé les mêmes appareillages pour étudier les noyaux de condensation et les gouttes de nuages. Nous analyserons brièvement ces diverses techniques, devenues classiques, nous attachant plus particulièrement à en montrer les inconvénients ainsi que les limites d'utilisation. Pour celà nous grouperons les appareils basés sur le même principe de captation.

1°) Les techniques qui consistent à créer, dans le volume d'air à étudier, une sursaturation telle que tous les noyaux de condensation présents donnent naissance à des gouttelettes. La méthode consiste à dénombrer ces dernières sans qu'il soit généralement possible d'en déterminer la répartition granulométrique.

Le compteur d'Aïtken, dont il a été construit divers modèles, fût le premier appareil basé sur ce principe. Ce compteur présente, en plus de sa difficulté d'emploi, divers inconvénients dus principalement à l'instabilité du brouillard obtenu par détente adiabatique de l'air. PLUVINAGE et ROCHE (1947) ont, par exemple, constaté qu'un certain nombre de gouttes s'évaporent avant d'avoir atteint la plaque d'observation, échappant ainsi au dénombrement. De plus OHTA (1949) souligne que l'effet de parois est important : leur conductibilité thermique entraîne l'évaporation du brouillard sur une épaisseur importante. OHTA (1955) calcule le nombre de gouttes qui échappent ainsi au dénombrement, en fonction du temps. Dans un cylindre de 1 cm de haut et 3 cm de diamètre, le nombre de noyaux de diamètre inférieur à 2.10^{-6} cm peut être réduit à 89% en 10 secondes et à 79%, et même moins, en 30 secondes. HOSLER, BURKHART et NEUBERGER (1952) avaient trouvé que le nombre de noyaux diminue de 50% s'il s'écoule 30 secondes entre la détente et le dénombrement.

POLLAK (1952) améliore la rapidité des mesures ainsi que la constance des résultats, par un enregistrement microphotographique des gouttes déposées. Cet enregistrement devrait rendre possible les dénombrements granulométriques (POLLAK 1957).

Le compteur photoélectrique de NOLLAN et POLLAK (1946) permet de déduire le nombre de noyaux de condensation, de l'opacité du brouillard formé par détente. Ces auteurs estiment que les expériences sont assez rapides pour que l'évaporation ne joue pas un rôle important, de même que la sédimentation n'affecte pas sensiblement l'absorption, même pour des gouttes de 8 microns de diamètre. L'étalonnage de l'appareil est cependant délicat, car il est effectué à l'aide d'un compteur d'AITKEN. Le supplément d'absorption juste après la formation du brouillard serait du au transfert de vapeur d'eau des petites gouttes vers les plus grosses (POLLAK et METNIEKS 1959).

Diverses modifications ont été apportées au compteur photoélectrique (POLLAK et MURPHY 1952, POLLAK et O'CONNOR 1955). Cependant l'efficacité de cet appareil peut être mise en doute (MURPHY 1955). RICH (1955) y apporte quelques modifications : la durée et le taux de détente sont variables, permettant ainsi l'étude de diverses catégories de noyaux.

Les brouillards obtenus par détente d'air humide sont instables du fait que la sursaturation diminue au fur et à mesure que le brouillard se forme. Les risques d'évaporation de certaines gouttes, comme celà se produit dans le compteur d'AITKEN et sans doute aussi dans le compteur photoélectrique, peuvent être évités dans les chambres à "sursaturation continue" (LANGSDORF 1952, SCHAEFER 1952, PHILLIPS et WOESNER 1952, HOLL et MUHLEISEN 1955, TWOMEY 1959). Mais il est possible de penser que le gaz chlorhydrique utilisé dans certaines de ces chambres, perturbe les résultats par dissolution dans les gouttelettes de brouillard.

2°) Les techniques qui consistent à capter l'aérosol atmosphérique sur des supports plans (plaques de verre, films photographiques, supports de microscope électronique), préalablement enduits d'un revêtement convenable variant suivant les auteurs.

La captation de l'aérosol peut s'effectuer par précipitation électrostatique (GODARD et LAFARGUE 1950, ORR, HURD, HENDRIX et JUNGE 1958) ou par effet couronne (RUBIN 1952, PAUTHENIER, BRUN, DEMON 1953 KEILY et MILLEN 1960). Cependant le dispositif le plus couramment employé

consiste à augmenter, au voisinage de la plaque de captation, la vitesse de l'air à analyser. Des ajutages de sections variables sont utilisés à cet effet. Le "Cascade impactor" (MAY 1945) présente quatre ajutages, d'autres appareils n'en comportent qu'un, parfois incliné par rapport au plan de l'unique plaque de prélèvement (RUBIN 1952, SERPOLAY 1956, J.DESSENS 1961). OGIWARA et OKITA (1952) ont utilisé un dispositif assez semblable pour projeter les gouttes de nuage sur des supports de microscope électronique.

Les statistiques n'ont de sens que si le volume d'air aspiré est suffisamment important. Les risques de coalescence entre gouttes captées augmentent alors. On peut les réduire en rendant mobiles les lames de captation (MAY 1955-1961, PICCA et SAPORTE 1961). Les appareils utilisables en avion doivent tenir compte de la rapidité du prélèvement due à la vitesse de déplacement de l'avion (SQUIRES et GILLESPIE 1952, BROWN et WILLET 1955, P.B. MAC CREADY 1962).

Les surfaces de captation ont été recouvertes de suie (NEIBURGER et WURTELE 1949) ou d'oxyde de magnésium (FRITH 1951, SQUIRES et GILLESPIE 1952). Cependant ce revêtement peut être détruit par le courant d'air et n'est valable d'après LIDDELL et WOOTTEN (1957) que pour des gouttes de rayon supérieur à 10 microns. Le cascade impactor, conçu pour d'autres usages, est difficilement utilisable pour l'étude de particules volatiles telles que les noyaux de condensation ou les gouttelettes de nuage. Les risques de coalescence sont très grands, principalement sur la quatrième plaque, que de nombreux auteurs sont conduits à supprimer. Pour éviter l'évaporation des gouttes le constructeur préconise d'enduire les plaques d'un mélange de vaseline et d'huile de vaseline. Si le mélange est trop visqueux les gouttes ne pénètrent pas entièrement dans la couche hydrofuge. Il faut alors recouvrir le prélèvement d'une couche de mélange préalablement chauffé, ce qui augmente encore les risques de coalescence et d'évaporation. Si le mélange est fluide, il peut être entraîné par lecourant d'air. Un mouvement d'ensemble peut aussi se produire, faussant alors les statistiques. LODGE (1956) montre de plus que certaines gouttes restent dans la couche hydrofuge et conservent leur forme sphérique alors que d'autres entrées en contact avec la lame de verre, ont des formes irrégulières. BRICARD (1953) WEICKMANN et KAMPE (1953), BROWN et WILLET (1955) enduisent les plaques d'huile de diverses natures. Mais les gouttes ne sont pas obligatoirement soustraites à l'évaporation.

Pour éliminer ces sources d'erreurs, divers enduits ont été proposés. Ils se présentent souvent sous la forme d'un film d'une substance colorée, soluble dans l'eau, sur lequel les gouttes laissent une auréole dont le diamètre est fonction du diamètre réel de la goutte au moment de sa captation. On a ainsi proposé du naphtol vert B (LIDDELL et WOOTTEN 1957) du collargol (S.GODARD 1960), de l'encre (PICCA et SAPORTE 1961), de la gélatine sensibilisée pour la réaction de LIESEGANG devrait permettre dans certains cas, la mesure du diamètre des gouttes (PIDGEON 1954). Ces procédés entraînent de sérieuses difficultés d'interprétation. La détermination du coefficient permettant de passer du diamètre de la trace au diamètre réel de la goutte s'avère délicate et très imprécise. C'est ainsi que S.GODARD (1960) adopte, pour le collargol, un coefficient de $0,34 \pm 0,03$. Déterminé pour des gouttes de 15 à 60 microns de diamètre, ce coefficient est appliqué à des gouttes beaucoup plus petites. PICCA et SAPORTE (1961) trouvent, pour de l'encre, un coefficient de 0,85. Le diamètre de la trace peut être aussi, fonction de la vitesse de la goutte par rapport au support au moment de l'impact, ainsi que de sa vitesse d'évaporation. On peut aussi obtenir des répliques de gouttes par enrobage dans une matière plastique

liquide durcissant ensuite rapidement (Mac CREADY 1962, HINDMANN 1964).

Signalons enfin que pour tous ces appareils la probabilité de captation des gouttes est inconnue et qu'elle est fonction du diamètre des gouttes, de la vitesse et de la direction du jet d'air, ainsi que de la surface des plaques de prélèvement (WOODCOCK 1950). J.DESSENS (1961) a construit un capteur dit "étalon" sans que cette "certitude" de captation soit bien fondée. Ajoutons encore que certaines gouttes peuvent, au moment de l'impact, donner naissance à un nombre plus ou moins grand de petites gouttes faussant ainsi les statistiques.

Les noyaux de condensation sont parfois captés sur des supports vierges, ce qui permet d'effectuer éventuellement leur dénombrement à une humidité relative élevée (FOURNIER D'ALBE et LATEEF 1953, FOURNIER D'ALBE 1955, MIURA 1956).

3°) Une autre technique consiste à capter les gouttelettes atmosphériques à l'aide de fils fins. DESSENS (1946 a, b, c, 1947 a) utilise, pour étudier les noyaux de condensation, des fils d'araignées dont le diamètre est de l'ordre du dixième de micron, et même moins. Pour permettre de déterminer la répartition granulométrique des noyaux, un grand volume d'air peut être balayé par une grille, constituée par des fils d'araignée, montée à l'extrémité d'un bras entraîné par un moteur (DESSENS 1947 b, BOUTET 1955). L'étude de la microstructure des nuages s'effectue par microcinématographie des gouttes captées par une de ces grilles (DESSENS 1950, LUTZ 1955). Les erreurs dues aux coalescences sont évitées si la cadence de prise de vues est assez élevée. BRUN, DEMON et VASSEUR (1947) utilisent des grilles constituées par des fils de plexigum dont le diamètre est de l'ordre du micron, alors que les fibres artificielles de KAMIYAMA et MORIGUCHI (1952) ont deux microns de diamètre, KOHLER a utilisé des fils métalliques.

Cette technique présente un intérêt particulier. Elle permet en effet de conserver les résidus laissés par les gouttes, après évaporation, et de les soumettre ultérieurement à d'autres expériences : conditionnement en laboratoire, à des humidités relatives diverses, photographie au microscope électronique. La probabilité de captation des gouttes par les fils, dépend des dimensions de ces derniers. On admet que toutes les gouttes sont captées quand elles passent à une distance du fil au plus égale à leur rayon. Cependant il faudrait tenir compte de la vitesse d'aspiration de l'air à travers la grille. Enfin il est possible que l'électrisation des gouttes et des fils ainsi que des microturbulenees à leur voisinage facilitent ou perturbent la captation de certaines gouttes.

4°) Des méthodes optiques basées sur l'absorption ou la diffusion de radiations lumineuses de longueurs d'onde déterminées, permettent d'effectuer des statistiques dans les nuages et les brouillards. (KAMIYAMA et MORIGUCHI 1952, ELDRIDGE 1957 a, b, 1961, MIKIROV 1957). Ces méthodes sont particulièrement intéressantes lorsque le pouvoir de résolution du montage est élevé. Elles révèlent la présence, dans les nuages, de très petites gouttes que les autres techniques ne mettent que difficilement en évidence.

Une autre méthode consiste à déduire du flux lumineux provenant de gouttes éclairées par une source puissante, leur nombre et leurs dimensions (BRICARD, DELONCLE et ISRAEL 1959, DELONCLE 1960).

5°) La photographie directe des gouttelettes nuageuses en suspension dans l'air présente de grandes difficultés. WEBB (1956) effectue des statistiques à l'aide d'une caméra munie d'un objectif à grande ouverture, les gouttes étant éclairées par un flash. VERET (1955) suggère d'appliquer aux nuages, deux techniques mises au point pour l'étude de brouillards non aqueux. Nous avons mis au point (1961) afin de permettre notamment, l'étude de brouillards artificiels obtenus par détente adiabatique, deux dispositifs que nous décrirons plus loin.

Ces techniques nécessitent généralement des sources lumineuses puissantes, et sont difficiles à utiliser hors du laboratoire. De plus, certaines gouttes peuvent échapper au dénombrement, lorsque leur déplacement relatif dans le champ du microscope est trop rapide.

RESULTATS

On classe généralement les noyaux de condensation atmosphériques en trois catégories (MASON 1957, ALIVERTI 1957) :

- les noyaux d'AITKEN, dont le rayon est inférieur à 10^{-5} cm, qui ne "participeraient" pas à la condensation de la vapeur d'eau dans les nuages.

- les gros noyaux dont les rayons sont compris entre 10^{-5} et 10^{-4} cm et que l'on tend à appeler "noyaux météorologiques". Ces noyaux seraient responsables de la formation des gouttes nuageuses.

- les noyaux géants de rayons supérieurs à 10^{-4} cm, joueraient un rôle important dès le déclenchement de la pluie. Leur concentration est généralement très faible (WOODCOCK et GIFFORD 1949, FOURNIER D'ALBE et LATEEF 1953).

Pour connaître le spectre des noyaux correspondant à ces différentes catégories, il faudrait, tout d'abord, être assuré que les probabilités de captation des divers appareils utilisés sont identiques. A ce propos il semble que la confrontation organisée à l'Observatoire du Puy de Dôme (Bulletin de l'Observatoire du Puy de Dôme 1962 N° 1 p. 1) soit particulièrement significative. A notre sens, cette confrontation aurait été encore plus probante si elle avait porté sur l'étude d'un brouillard stable comme nous l'avons nous-mêmes effectuée (1962). Il faudrait, en second lieu, que ces techniques permettent de connaître avec certitude la catégorie à laquelle appartiennent les noyaux dénombrés. C'est ainsi que les résultats obtenus à l'aide des compteurs d'Aïtken ou photoélectriques comprennent certainement un grand nombre de noyaux qui ne peuvent pas jouer de rôle dans la formation des nuages les taux de détente utilisés dans ces appareils ne se produisant sans doute jamais dans l'atmosphère. OHTA (1949) indique par exemple que les "noyaux d'Aïken" seraient actifs seulement à des humidités relatives de l'ordre de 150%.

Il faudrait enfin que les statistiques granulométriques correspondent à des conditions physiques comparables. Les déterminations avec capteurs à plaques ou à fils fins devraient tenir compte de l'humidité relative de l'air au moment où sont effectués les prélèvements. Lorsque les auteurs reportent, en laboratoire, ces prélèvements à des humidités connues, cette humidité devrait toujours être la même et obtenue dans des conditions expérimentales bien définies.

La comparaison des résultats obtenus avec des appareillages aussi différents présente donc non seulement des difficultés mais aussi des dangers. Nous allons néanmoins essayer de tenter cette comparaison en groupant : en premier les résultats relatifs au nombre de noyaux de condensation par centimètre cube d'air puis ceux donnant la répartition granulométrique de ces noyaux. Nous opérerons de même pour les gouttelettes nuageuses.

1°) Dénombrement des noyaux de condensation

Les dénombrements de noyaux de condensation au niveau du sol montrent que les concentrations sont extrêmement variables suivant le lieu et l'heure du prélèvement.

PERSANO (1949) à l'aide d'un compteur d'Aïtken, trouve les valeurs moyennes suivantes : en ville 147 000 (°), à la campagne 9 500, sur mer et en montagne 950. Mais ces valeurs varient de façon considérable puisque le maximum observé en ville est de 4.10^6 alors que le minimum en mer est de 2 noyaux.

DESSENS (1947 a) trouve, à la campagne et à l'aide de fils fins, 150 à 200 noyaux en moyenne, la valeur maximum étant 885. POLLAK et MURPHY (1952) trouvent, au compteur photoélectrique, que les concentrations varient en ville de 800 à 64 700, à la campagne ces valeurs peuvent passer de 100 à 2O6 000 en moins d'une heure, ces variations considérables n'étant pas dues à des pollutions humaines.

Il ne semble pas y avoir de variations saisonnières du nombre de noyaux mais une variation journalière avec maximum l'après-midi et minimum la nuit ou tôt le matin (OHTA 1949). Les résultats obtenus par BOUTET (1955) en Tunisie au bord de la mer, sont assez différents : maximum vers 7 heures, minimum vers 15 heures. Ces variations seraient attribuables à la formation de brise de terre ou de mer. De même MULLER et THAMS (1962) trouvent une augmentation du nombre de noyaux au lever du soleil.

TWOMEY (1959) trouve que les concentrations en noyaux actifs à moins de 1% de sursaturation sont de l'ordre de 100 dans l'air maritime ayant séjourné moins de deux jours au-dessus des terres. Dans l'air ayant séjourné sur terre pendant plusieurs jours, les concentrations peuvent atteindre 1 000 à 10 000. Les concentrations de noyaux de sel marin, sur les continents, varient de valeurs très faibles à des valeurs soisines de celles habituellement trouvées sur les océans (TWOMEY 1955).

Le nombre de noyaux de condensation sur les océans, est généralement plus faible que sur le continent. C'est ainsi que MOORE (1952) dénombre au compteur d'Aïtken, à bord d'un navire météorologique, 703 noyaux en moyenne, le minimum correspondant à 77 et le maximum à 2 460. Ce nombre augmente avec la vitesse du vent et la hauteur des vagues. PARKINSON (1952) toujours pour des prélèvements effectués sur l'océan, indique que 80% des expériences donnent entre 300 et 1 000 noyaux, 13% donnent plus de 1 000 noyaux.

Les expériences de WOODCOCK (1953) montrent que les concentrations de noyaux sont très variables au-dessus de la mer en fonction : de l'alti-

(°) Nous donnerons toujours les concentrations par centimètre cube d'air.

tude, du lieu et du moment où le prélèvement est effectué. Ces résultats sont confirmés par ceux de DAY (1955) effectués en avion à différentes altitudes. Les concentrations varient : au-dessus de la terre de 1 000 à 32 000, et au-dessus de la mer de 630 à 3 600 et même une fois 314 000. Alors que OHTA (1949) concluait à une variation exponentielle en fonction de l'altitude au cours d'une même journée, augmentation qui est confirmée par MESZAROS (1964).

2°) Répartition granulométrique des noyaux de condensation

L'examen, au microscope optique, des noyaux de condensation captés par des fils d'araignée, indique que les particules de 1 à 10 microns de rayon sont très rares. Le maximum de fréquence correspond à des particules de 0,5 à 0,3 micron de rayon à 60% d'humidité relative (DESSENS - 1946 a). De l'équilibre ionique de la basse atmosphère, BRICARD (1948) déduit le rayon moyen des noyaux de condensation qui serait compris entre 1 et 7.10^{-6} cm.

JUNGE (1952 b) construit un "spectre" des noyaux de condensation. La partie de ce spectre correspondant aux noyaux "météorologiques" montre une augmentation régulière du nombre de noyaux lorsque les rayons varient de 10^{-4} à sensiblement 2.10^{-5} cm. Dans cet intervalle de dimensions, les concentrations passent de 10 à 1 000. En 1955, JUNGE précise que le nombre de particules augmente avec le rayon jusqu'à une valeur de ce dernier comprise entre 0,01 et 0,1 micron. Ce nombre diminue ensuite progressivement quand le rayon augmente.

BOUTET (1955) trouve que le nombre de noyaux d'origine maritime augmente régulièrement quand leur diamètre diminue.

Les mesures au microscope électronique révèlent que le nombre de noyaux continue à croître quand le diamètre diminue dans le domaine de 0,1 à 0,01 micron (DESSENS, LAFARGUE, STAHL 1952). HOSLER (1950) faisait la même constatation et trouvait 17.10^6 noyaux compris entre 1,0 et $1,9.10^{-6}$ cm alors qu'il n'y a que 5.10^3 noyaux dont le diamètre est de $3,0.10^{-6}$ cm.

Les analyses, au microscope électronique, des résidus laissés par les gouttes après évaporation, sont très intéressantes, quoi que peu nombreuses. YAMAMOTO et OHTAKE (1955) observent que les diamètres des noyaux qui servent de support aux gouttes de nuage, présentent un maximum de fréquence (39%) entre 0,2 et 0,4 micron. Mais il y a aussi de très petits noyaux (22%) dont les diamètres sont inférieurs à 0,2 micron. DESSENS (1955) ne trouve pas de relation entre les dimensions des gouttes nuageuses et celles de leurs résidus, dont les rayons moyens seraient compris entre 0,05 et 0,15 micron. TWOMEY et SEVERYNSE (1964) pensent que les noyaux efficaces dans la formation d'un nuage constituent seulement une petite fraction imprévisible de la population totale des noyaux de condensation atmosphériques. Nous verrons que ces résultats sont particulièrement intéressants pour l'interprétation des structures granulométriques des nuages et des brouillards.

3°) Nombre de gouttes dans les nuages

Il est difficile de définir avec précision ce que les divers auteurs entendent par "concentration en gouttes d'un nuage". En effet un nuage est un milieu généralement hétérogène dans lequel certains volumes d'air présentent une forte concentration de gouttes dont le diamètre est supérieur par exemple à 2 microns, alors que d'autres volumes n'en comprennent pas. Cette hétérogénéité, évidente

pour l'expérimentateur ayant étudié des nuages, n'a été signalée que récemment DESSENS (1950) constate un manque d'homogénéité à la fois, de la concentration en gouttes et de la distribution de leurs dimensions. La même observation a été faite par SQUIRES (1958 b). WEICKMANN et KAMPE (1953) signalent que le nombre de gouttes est grand vers la base de cumulus congestus et que ce nombre tend vers de faibles valeurs vers 2 000 m. au dessus de la base. D'autres auteurs (DRAGINIS 1955, WARNER 1955, WARNER et SQUIRES 1958) remarquent que la teneur en eau liquide, à l'intérieur de nuages, est très variable et que les teneurs maximales observées restent presque toujours inférieures aux valeurs adiabatiques calculées. Il est donc possible de se demander si les concentrations (par cm3 d'air) que nous rapportons, tiennent compte de cette hétérogénéité. Pour celà elles ne devraient correspondre qu'à de faibles volumes d'air brouillardeux.

POLLAK et MURPHY (1952), trouvent, à l'aide d'un compteur photoélectrique, des concentrations de 325 gouttes. WEBB (1956) dénombre dans les brouillards de rayonnement de 30 à 60 gouttes, dans des fracto-stratus en montagne de 100 à 500 gouttes. Les dénombrements de DAY (1955) varient de 25 à 50 gouttes.

Signalons particulièrement les très importants travaux de SQUIRES. Des statistiques, portant sur l'analyse de 480 prélèvements, effectués dans des cumulus maritimes, montrent que dans 60% des cas les concentrations varient de 0 à 50 gouttes, 4% seulement présentent des concentrations supérieures à 200 gouttes. Dans des cumulus continentaux, sur 233 prélèvements, seulement 12% correspondent à des concentrations supérieures à 1 000 gouttes (SQUIRES 1956). SQUIRES et WARNER (1957) signalent que les nuages orographiques contiennent généralement des gouttes moins nombreuses et plus grosses que les cumulus maritimes. En effet 63% des 123 prélèvements effectués dans des nuages orographiques ont des concentrations inférieures à 20 gouttes/cm3 (SQUIRES 1958 a). Ces concentrations semblent liées à l'étendue du spectre : les faibles valeurs correspondent à des spectres étalés et à des dimensions moyennes et maximales élevées (SQUIRES 1958 a). Ces différences seraient dues à la différence existant entre les aérosols maritimes et continentaux et ne seraient pas uniquement liées aux concentrations en gros noyaux d'origine maritime (SQUIRES et TWOMEY 1958).

La différence entre les concentrations en gouttes et en noyaux de condensation habituellement mesurées, est restée pendant longtemps inexplicable. FACY (1955) pense que les gouttes nuageuses captent un grand nombre de noyaux de condensation ce qui expliquerait la diminution de leur concentration. Mais des techniques au pouvoir de résolution élevé permettent de constater la présence de très petites gouttes dans les nuages. Ces petites gouttes sont attribuables aux noyaux de condensation qui n'ont pas donné naissance à des gouttes de dimensions mesurables à l'aide des autres techniques. Ainsi ELDRIDGE (1957 a, b, 1961), par une méthode optique, trouve dans des stratocumulus plusieurs dizaines de milliers de gouttes de diamètre inférieur ou égal à 1 micron. PLUVINAGE et ROCHE (1947) avaient déjà signalé que le nombre de noyaux de condensation dans un nuage, dénombrés à l'aide d'un compteur d'Aïtken, est souvent plus faible qu'en atmosphère dégagée mais reste supérieur au nombre de gouttes par centimètre cube d'air nuageux, Aïtken avait fait la même constatation. Les expériences de LIDDELL et

WOOTTEN (1957), au cascade impactor, indiquent que 26% des gouttes d'un brouillard naturel ont un rayon inférieur au micron. Enfin le granulonébulomètre de M. DELONCLE (1962) décèle, dans des nuages naturels, la présence de gouttes dont le diamètre est inférieur au micron. Les concentrations de 150 à 1 000 gouttes/cm3 ainsi mesurées sont faibles par rapport à celles indiquées par ELDRIDGE, mais l'auteur n'indique pas s'il a été tenu compte des gouttes inférieures à 1 micron. De même un brouillard urbain comprend une forte proportion de gouttes de diamètre inférieur à 2 microns (DELONCLE 1963). Cependant ARNULF, BRICARD et VERET (1954), par la mesure de densité optique, ne trouvent aucune confirmation de la présence de ces petites gouttes.

4°) Structure granulométrique des nuages

On caractérise un nuage, ou plus précisément un prélèvement, par la répartition numérique des gouttes en fonction de leur diamètre. La courbe représentative de cette répartition est plus ou moins étalée, mais présente toujours un maximum sélectif. WEICKMANN et KAMPE (1953) ont montré que cette répartition est variable à l'intérieur d'un même nuage. En effet, dans les cumulus congestus et les cumulo-nimbus, le spectre est étroit près de la base du nuage, les diamètres des gouttes sont petits. A 2 000 mètres au dessus de la base le spectre est large et les gouttes ont un diamètre maximum. Vers le sommet le spectre redevient étroit et les gouttes sont plus petites.

Le diamètre de fréquence maximum serait fonction de la nature du nuage (BRICARD 1953), mais il semble que cette donnée puisse difficilement être considérée comme caractéristique d'un type de nuage. DESSENS (1950 b) trouve que le diamètre de fréquence maximum est de 10 microns dans un stratocumulus et de 14 microns dans des cumulus, les spectres s'étalant dans les deux cas de 2 à 26 microns environ. Dans des stratus d'inversion (DESSENS 1953) le diamètre de fréquence maximum correspond à 10 microns. Des brouillards surfondus présentent des répartitions avec maximum à 10 et 16 microns de diamètre (SERPOLAY 1961).

ISONO, FUJITA et KOMABAYASI (1956) trouvent des fréquences maxima entre 12 et 16 microns et MIKIROV (1957) entre 10 et 20 ou 20 et 30 microns de diamètre. Par contre, OHTAKE (1957) donne des courbes de répartition dont les maxima sont situés vers 8 à 10 microns de diamètre. Ces courbes présentent même parfois un second maximum vers 3 ou 4 microns. FRITH (1951) avait aussi signalé des structures granulométriques à deux maxima.

Il n'est pas possible de rapporter l'ensemble des résultats obtenus par SQUIRES (1958 a). L'examen des nombreuses courbes de répartition données par cet auteur confirme les quelques résultats précédents : à savoir que la structure granulométrique des nuages est extrêmement variable en fonction du type de nuage, du nombre de gouttes et de l'altitude.

5°) Structure granulométrique des brouillards artificiels

L'étude de la structure granulométrique de brouillards formés artificiellement au laboratoire semble n'avoir été effectuée qu'accidentellement par certains chercheurs, à l'aide des techniques habituelles. SCHAEFER (1948) constate, lors d'une étude de la surfusion des brouillards aqueux, que le diamètre des gouttes est de l'ordre de 10 à 15 microns. Cet auteur donne (1952) les plans d'une chambre à

sursaturation continue qui devrait permettre l'étude des brouillards, des propriétés condensantes de divers noyaux et de la croissance des cristaux de neige. Mais à notre connaissance aucun résultat d'études de brouillards n'a été publié. LANGSDORF (1952) décrit aussi une chambre à sursaturation continue mais il ne donne pas non plus de résultats expérimentaux. SERPOLAY (1955-1956) au cours de l'étude de l'activité glaçogène des aérosols, effectue l'analyse de brouillards artificiels ainsi que la comparaison des résultats obtenus à l'aide d'un capteur sur plaque et de la microcinématographie de gouttes captées par des fils d'araignée. Les diamètres de fréquence maximum sont situés vers 5 et 7 microns. SOULAGE (1958) donne deux courbes de répartition de gouttes de brouillards artificiels formés à -15°C et correspondant à des durées d'humidification différentes. Les maximums des courbes sont situés entre 6 et 8 microns, les spectres s'étendent de 2 à 16 microns. L'auteur pense que dans de tels brouillards les gouttes ne peuvent grossir que jusque vers 18 microns de diamètre, au-dessus de cette valeur elles s'éliminent par gravité. VADELL (1961) étudiant avec un capteur à plaques un brouillard obtenu à l'aide d'un pulvérisateur, trouve que le maximum de fréquence correspond à des diamètres compris entre 6 et 7 microns. Cette valeur passe à 10 microns quand les gouttes de brouillard sont électrisées. L'auteur n'indique pas, cependant, la nature de la solution pulvérisée. PICCA et SAPORTE (1961) trouvent, pour un brouillard formé dans la cuve d'un conservateur à glace, que le diamètre de fréquence maximum est de 8,5 $\pm$ O,4 microns, les concentrations en gouttes varient de plusieurs milliers à 6 800 gouttes/cm3.

HEVERLEY (1949) étudie des brouillards obtenus par détente d'air humide. Les durées de détente varient de 4 à 63 secondes. La granulométrie effectuée par capteur à jet incliné, semble-t'il, montre que le diamètre moyen des gouttes est fonction de la durée de la détente. Ce diamètre moyen est maximum (8,5 microns) pour des durées de détente de 15 à 20 secondes. C'est pour une durée de 15 secondes que le nombre de gouttes formées est maximum. De mesures effectuées dans des nuages naturels, l'auteur conclut à la similitude de structure des brouillards artificiels et des nuages.

PHILLIPS et WOESNER (1952) ont construit un appareil permettant de créer des brouillards de mélange et de laisser "vieillir" ces brouillards pendant un temps variable avant d'en faire l'étude granulométrique. Le spectre s'étale de 4 à 12 microns de diamètre pour un brouillard de 75 secondes d'âge, alors qu'il s'étale de 6 à 18 microns (avec un maximum de fréquence à 12 microns) pour un brouillard de 3 minutes d'âge.

Mme LUTZ (1955) avait effectué au laboratoire une étude systématique de brouillards obtenus par mélange de masses d'air à des températures et des humidités différentes. Les expériences qui portaient sur l'analyse d'environ 150 brouillards, font apparaître une très grande similitude de structure des brouillards surfondus et à température positive. Le diamètre de fréquence maximum est généralement situé vers 4 à 5 microns.

ORIGINE ET PROPRIETES CONDENSANTES DES NOYAUX DE CONDENSATION

1°) Origine

La détermination de l'origine des noyaux de condensation atmosphériques se heurte à une double difficulté : ces noyaux ont des masses très faibles (généralement inférieures à 10^{-9} g) et peuvent être formés de plusieurs constituants chimiques. Certains sont d'origine maritime, d'autres proviennent de matériaux, solubles ou non, arrachés au sol par le vent, ou projetés dans l'atmosphère par les volcans, d'autres enfin sont dus à des combustions diverses : feux de forêts, foyers domestiques, industries humaines extrêmement diverses.

Les techniques classiques de microanalyse sont, de ce fait, difficilement utilisables. FEDELE et VITTORI (1953) ont essayé d'adapter la réaction de LIESEGANG à ces déterminations. Cette technique, reprise par d'autres auteurs (VITTORI 1955, LODGE 1954, PIDGEON 1954, FARLOW 1958) ne semble applicable qu'à un nombre limité d'ions.

L'utilisation des figures cristallines, obtenues au microscope électronique présente aussi de sérieuses difficultés. FACY (1952) conclut que les considérations habituelles sur les processus de croissance des édifices cristallins ne sont souvent plus valables à l'échelle des noyaux de condensation. A part le chlorure de sodium, les autres constituants du sel marin sont d'une identification difficile et incertaine. Les expériences de DESSENS, LAFARGUE et STAHL (1952) montrent qu'une solution de NaCl et $MgCl_2$ donne après dessication les mêmes figures que NaCl pur, lorsque $MgCl_2$ est en faible proportion.

OWENS (1926) pensait utiliser l'humidité relative critique des noyaux de condensation pour en déduire leur nature chimique. Mais OWENS renonce à cette technique car les noyaux de condensation ne sont pas constitués de sels purs. TWOMEY (1953-1954) a repris ces expériences et conclut à la présence de sel marin et probablement de sulfate d'ammonium et de carbonate de sodium. Il est évident que cette méthode est très imprécise : en effet de nombreux sels ont des humidités relatives critiques très voisines et la notion d'hygroscopicité de mélanges multiples est encore très mal connue.

WRIGHT (1940) observe que la visibilité atmosphérique est sensiblement indépendante de l'humidité quand cette dernière est inférieure à 78% puis diminue quand l'humidité croît à partir de cette valeur. Il en conclut que les noyaux de condensation sont formés de NaCl pur dont l'humidité relative critique est précisément 78%. DESSENS (1946 a,b) arrive à la même conclusion. Cependant il faut signaler que la constante hygrométrique critique de NaCl pur et de l'eau de mer sont très voisines (75% environ pour NaCl, 74% environ pour le sel marin à 18°C). Cette différence est donc trop faible pour permettre de caractériser avec certitude le constituant principal de l'aérosol. De plus, nous montrerons plus loin que les courbes de variation du diamètre de gouttes de solutions salines diverses (NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, LiCl, eau de mer) en fonction de l'humidité relative sont sensiblement identiques et ne commencent à croître qu'à partir de 78 à 80% (CARRIER et BARNAUD 1962). Or c'est précisément la valeur critique de l'humidité relative observée par WRIGHT.

KOHLER (1921), WOODCOCK et BLANCHARD (1955) déduisent de l'analyse d'eau de pluie ou de brouillards, que les gouttelettes sont généralement formées

sur des noyaux constitués de sel marin. Mais ce résultat peut être du au fait que les gouttes de pluie ont balayé un important volume d'air en captant d'autres particules atmosphériques. Cependant il est probable que les océans sont une source énorme de noyaux hygroscopiques : par bris de vagues sur les rochers, par éclatement de bulles d'air lors du déferlement des vagues (FACY 1951 b, GRABOVSKY 1952, MOORE et MASON 1954, MASON 1957, BLANCHARD et WOODCOCK 1957 , J.A.DAY 1963). Les noyaux ainsi produits sont d'autant plus nombreux que leur masse est plus faible. Les noyaux géants, ou embruns, sont très rares (WOODCOCK et GIFFORD 1949) FOURNIER D'ALBE et LATEEF 1953, FOURNIER d'ALBE 1955) et peuvent, aux basses humidités, se fractionner en un nombre élevé de noyaux de condensation plus petits (FACY 1951 a, TWOMEY et MAC MASTER 1955). VERZAR et KUNZ (1957) ont constaté que de l'air à faible concentration en noyaux, irradié par la lumière solaire ou ultraviolette, donne des concentrations élevées en noyaux de condensation. Les valeurs passent de 860 noyaux à 86 000 noyaux/cm3 avant et après irradiation.

Cependant les ions constitutifs de l'eau de mer ne sont pas, dans l'atmosphère, en même proportion que dans les océans. Ainsi SOUDAIN (1953) trouve que le sodium est plus abondant que le calcium, lui-même plus abondant que le magnésium, alors que dans l'eau de mer le magnésium est trois fois plus abondant que le calcium. JUNGE (1954-1956) constate que les particules de 0,08 à 0,8 microns sont presque exclusivement constituées par des ions sulfate et ammonium. Les particules géantes (0,8 à 8 microns) contiennent du chlorure et du nitrate de sodium. On constate une baisse rapide des ions Cl et Na quand on s'éloigne des côtes, le rapport Cl/Na étant inférieur à celui de l'eau de mer, l'ion SO_4 proviendrait principalement des embruns marins (JUNGE et WERBY 1958). MACKU, PODSIMEK et SRAMEK (1959) trouvent que les concentrations en ions Cl sont plus élevées dans les précipitations solides. L'analyse de l'eau des nuages et des brouillards révèle que les noyaux de condensation solubles sont principalement des chlorures et des sulfates. Les chlorures se trouvent dans les masses d'air ayant séjourné au-dessus de la mer, les sulfates sont principalement sous formes d'acide sulfurique (HOUGHTON 1955).

L'aérosol atmosphérique comprend aussi de nombreuses particules insolubles ou mixtes (hygroscopiques et insolubles). OGIWARA et OKITA (1952) trouvent, au microscope électronique et optique, que des gouttes de nuages et de brouillards contiennent des noyaux non-hygroscopiques. D'autres noyaux perdent leurs propriétés hygroscopiques sous l'effet du bombardement électronique et sont donc formés de plusieurs substances. TWOMEY (1954) trouve aussi des noyaux mixtes : sel marin et substances insolubles. Les gouttes de pluie contiennent une grande proportion de particules insolubles, c'est à dire qui ne condensent pas la vapeur d'eau à 85% d'humidité relative (OKITA 1955 a). La plupart des gouttes de brume contiennent des noyaux insolubles ne condensant pas la vapeur d'eau entre 70 et 96% d'humidité relative (OKITA 1955 b). KUROIWA (1951) photographie au microscope électronique les résidus de gouttes de brouillard avant et après passage de ces résidus dans une chambre à humidité élevée. Onze cristaux sont hygroscopiques sur les trente deux étudiés, cinq gouttes n'ont pas de noyaux. KUROIWA (1956) trouve que, dans la brume de mer, 50% des noyaux sont des produits de combustion compris entre 0 et 1 micron de diamètre, 40% sont de sel marin dont 80% ont un diamètre supérieur à 1 micron,

10% sont d'origine terrestre. MIURA (1956) estime que les noyaux hygroscopiques représentent le dixième du nombre total des particules atmosphériques. Les chlorures correspondent à la moitié environ du nombre de particules hygroscopiques. Il y aurait une grande proportion de noyaux mixtes. JUNGE (1958) considère que les particules insolubles constituent la partie la plus importante de l'aérosol atmosphérique.

2°) Propriétés condensantes

L'étude des propriétés condensantes des noyaux hygroscopiques naturels ne peut être faite au microscope optique que sur des noyaux géants afin que la précision des mesures soit acceptable. Les particules de dimensions comparables à celles des noyaux de condensation atmosphériques sont étudiées sous la forme de brouillards monodispersés, par des méthodes statistiques.

DESSENS (1946 b) a tracé la courbe de variation du rayon d'une goutte formée sur un gros noyau naturel, en fonction de l'humidité de l'air ambiant. Cependant cette mesure n'a pas été possible au-delà de 95% d'humidité. DESSENS (1949) étudie, dans les mêmes conditions, la variation de diamètre d'un noyau artificiel de $ZnCl_2$. JUNGE (1952) donne des courbes relatives à des noyaux naturels et artificiels de NaCl pur. BOUTET (1955) a repris au laboratoire ces expériences par humidités croissantes et décroissantes et retrouve le "cycle d'hystérésis" de JUNGE, dû simplement à une sursaturation saline.

GALL et LA MER (1955) étudient en lumière diffusée des aérosols monodispersés de diverses substances et montrent que des gouttelettes de petites dimensions (de 0,18 à 1 micron) obéissent bien à la loi de KELVIN. ORR, HURD, HENDRIX et JUNGE (1958) trouvent qu'un cristal de NaCl de 0,04 micron de diamètre, condense la vapeur d'eau dès 70%, alors qu'un cristal de 2 microns se dissout à 74% d'humidité. Comparé aux études théoriques de TSUJI (1951) et de YAMAMOTO et MIURA (1951)ce résultat est étonnant. En effet pour qu'une goutte puisse prendre naissance sur un cristal, il faut une sursaturation d'autant plus grande que le cristal est plus petit. Si l'effet de courbure peut encore être négligé pour une goutte se formant à partir d'un cristal de 0,04 micron de diamètre, l'abaissement de l'humidité relative critique à 70%, au lieu de 74%, semble difficilement admissible.

L'étude du comportement de particules hygroscopiques placées à 100% d'humidité relative ne semble pas avoir retenu l'attention des chercheurs. Ceci est d'autant plus étonnant que l'on considère généralement que l'humidité à l'intérieur des nuages est voisine de la saturation. Signalons cependant que DESSENS (195O b 1954) a étudié la croissance de gouttes de NaCl fixées sur un fil fin et placées dans un nuage ou un brouillard urbain. L'auteur trouve que le rayon d'une goutte (10 microns) est multiplié par 3,3 en moyenne au bout de 10 minutes et qu'un cristal de 30 microns de rayon double de dimension en 14 minutes. LAGORD (1961) reprenant les expériences de KINOSITA (1954) mesure les durées de mise en équilibre de gouttes de NaCl placées dans une cuve dont l'air est saturé en vapeur d'eau.

HOLL et MUEHLEISEN (1955) grâce à leur chambre à sursaturation continue, observent que les petites gouttes grossissent plus vite que les grosses jusque vers 10^{-3}cm, au-delà les vitesses de grossissement sont sensiblement les mêmes. OGIWARA et OKITA (1952) obtiennent des rapports de grossissement de 2 à 3 avec des résidus de goutte de nuage, placés à environ 100% d'humidité, les gouttes grossissent pendant 3 à 4 minutes. YAMAMOTO et OHTAKE (1955) trouvent un

rapport moyen de 31,4 entre les dimensions des gouttes nuageuses et de leurs résidus, ce rapport est de 1,82 pour la brume.

CONCLUSIONS

Cette brève analyse fait ressortir l'extrême complexité du problème. Qu'il s'agisse du nombre, des dimensions, de la répartition granulométrique, de la nature chimique des noyaux de condensation atmosphériques, de la concentration en gouttes et de la structure granulométrique des nuages, les résultats sont confus sinon contradictoires. Celà est dû, en partie, au fait que les masses d'air étudiées sont d'origines très diverses et sont, de plus, hétérogènes. Les brusques variations de concentration en noyaux de condensation en un même lieu ne peuvent s'expliquer que de cette façon. Il en est certainement de même dans les nuages qui sont le siège de brassages de masses d'air de degrés d'évolution différents.

Les difficultés d'étude inhérentes aux milieux eux-mêmes sont encore accrues par la diversité des appareillages de prélèvement. Il serait certainement souhaitable que les chercheurs décident de n'utiliser qu'un même dispositif de prélèvement, soit pour les noyaux de condensation, soit pour les gouttelettes nuageuses, et dans des conditions rigoureusement identiques. Cet appareil, même imparfait, rendrait cependant possible la confrontation de tous les résultats obtenus, ce qui n'est pas le cas actuellement.

Il apparait de plus que les prélèvements effectués isolément dans des nuages n'apporteront guère de renseignements intéressants. Un programme de recherches devrait comporter l'étude de l'évolution d'un même nuage en fonction du temps. Une telle étude présenterait des difficultés expérimentales sérieuses, mais serait seule susceptible de nous fournir de précieux renseignements sur le problème de l'évolution d'une masse nuageuse.

PRESENTATION DU TRAVAIL

La connaissance et l'interprétation de la microstructure des nuages sont des problèmes importants de la physique de la basse atmosphère. Nos connaissances sur la structure granulométrique des nuages résultent de prélèvements effectués dans un milieu hétérogène et surtout évolutif. De plus les conditions physiques qui ont présidé à la formation du nuage et à son évolution ultérieure sont généralement inconnues. Cependant certains auteurs ont cherché à établir une relation entre les structures granulométriques et les divers types de formations nuageuses. La dispersion des résultats ainsi que l'absence de renseignements sur les conditions de formation et d'évolution du nuage rend leur interprétation théorique très difficile sinon même impossible. Les relations théoriques qu'il est possible d'établir entre le diamètre des gouttes nuageuses et l'humidité de l'air qui les entoure, sont toujours des relations d'équilibre entre ces deux phases constitutives de l'aérosol. De ce fait il nous a paru que le problème essentiel était de préciser l'état thermodynamique des gouttelettes nuageuses, l'interprétation des structures granulométriques dépendant uniquement de leur stabilité ou de leur instabilité hygrométrique.

Il est maintenant admis que les gouttes de nuage prennent naissance sur les noyaux de condensation atmosphériques parmi lesquels les particules hygroscopiques jouent un rôle primordial. La courbe de répartition granulométrique des noyaux de condensation montre qu'ils sont d'autant plus nombreux que leur diamètre est plus petit dans un domaine allant de quelques dixièmes à quelques centièmes de microns de diamètre, alors que la courbe de répartition des gouttes de nuage, en fonction de leur diamètre, présente généralement un maximum assez sélectif compris entre quelques microns et quelques dizaines de microns. Si les gouttes nuageuses étaient en équilibre hygrométrique avec l'air ambiant, il devrait nécessairement exister une relation entre les diamètres de ces gouttes et ceux des noyaux de condensation qui leur servent de support. Les courbes de répartition des gouttes et des noyaux devraient se déduire l'une de l'autre par une simple variation des diamètres. La courbe relative aux gouttelettes nuageuses présentant un maximum, celle des noyaux de condensation doit aussi présenter un maximum ou du moins un accident.

Le diamètre de fréquence maximum trouvé dans les nuages est très variable suivant les expériences, cependant la plus faible valeur que nous ayons observée, pour ce diamètre de fréquence maximum, est comprise entre 4 et 6 microns. Le calcul théorique indique que le noyau de condensation hygroscopique susceptible de donner de telles gouttes à 100% d'humidité relative, doit avoir un diamètre de l'ordre de O,6 à O,8 micron à 75% d'humidité. L'interprétation des

microstructures des nuages à partir de l'équilibre hygrométrique des gouttes nécessite donc que la courbe de répartition des noyaux de condensation présente un accident vers 0,6 ou 0,8 micron de diamètre. Comme les prélèvements des noyaux de condensation sont généralement faits dans l'atmosphère à basse humidité, nous nous sommes demandés si cet accident de la courbe n'échappait à l'observation au microscope optique. Il ne semble pas certain, non plus, que le microscope électronique permette sa mise en évidence.

Dans le but de rechercher cet accident de la courbe de répartition des noyaux de condensation, nous nous sommes principalement intéressés aux noyaux de condensation hygroscopiques puisqu'ils sont susceptibles de condenser la vapeur d'eau à des humidités relatives inférieures à 100%. Pour obtenir une meilleure précision dans la détermination de leur courbe de répartition granulométrique nous avons fait grossir les gouttes formées sur ces noyaux en portant les grilles de fils fins, sur lesquelles les noyaux étaient captés, à des humidités relatives de plus en plus élevées. Les grilles de prélèvements ont été placées dans des enceintes hermétiquement fermées dont l'atmosphère est conditionnée, par des solutions salines convenables, à 98% d'humidité relative. Les diamètres des gouttes étant encore trop petits, nous avons travaillé à 100% d'humidité, en conditionnant les cuves d'observation avec de l'eau pure. Ces expériences n'ayant apporté aucun renseignement intéressant, nous avons placé les noyaux de condensation dans une enceinte à sursaturation continue. Ces expériences ont montré que l'évolution des gouttes est extrêmement complexe : les vitesses, de même que les rapports de grossissement, sont variables suivant les expériences et les gouttes observées. Le grossissement des gouttes est d'autant plus rapide que leurs diamètres sont plus petits. De plus le calcul indique que les grosses gouttes n'atteignent pas leur diamètre d'équilibre théorique à 100% d'humidité relative. On peut alors se demander : d'une part si le fil fin, servant de support aux gouttes, n'apporte pas une perturbation à leur équilibre final, d'autre part si les vitesses de grossissement des gouttes ne jouent pas un rôle essentiel dans leur mise en équilibre hygrométrique. Afin de répondre à ces questions nous avons abordé : l'étude expérimentale de la cinétique de la condensation de la vapeur d'eau par des gouttes placées dans un air à humidité relative donnée, et l'étude de la répartition granulométrique des gouttes formées sur des noyaux de condensation atmosphériques en l'absence de tout support.

L'impossibilité de conditionner une enceinte à 100% d'humidité relative empêche d'étudier le grossissement de gouttes placées à cette humidité. Nous avons cependant cherché à obtenir ces vitesses de grossissement à 100% par extrapolation des valeurs trouvées à des humidités relatives plus basses. Comme les gouttes formées sur des noyaux de condensation hygroscopiques naturels ont des diamètres trop petits pour avoir une précision de mesure acceptable, nous avons utilisé des noyaux de condensation hygroscopiques artificiels notablement plus gros que les noyaux naturels. Mais pour parvenir à une étude précise des phénomènes de grossissement, il a été nécessaire de préciser tout d'abord les conditions expérimentales à respecter pour obtenir, dans une enceinte de faible dimension, un air à humidité relative bien définie. Si ce travail parait, à première vue, se situer en marge de notre sujet, il était cependant rendu nécessaire du fait que l'étude précise du conditionnement hygrométrique d'une enceinte n'avait pas encore été effectuée, malgré l'intérêt qu'elle peut présenter dans de nombreux domaines. Il ressort de cette étude que le

grossissement de gouttes de quelques dizaines de microns de diamètre est un phénomène extrêmement lent qui fait douter de leur possibilité de mise en équilibre hygrométrique dans un nuage. Par contre la rapidité de grossissement des gouttes de quelques microns de diamètre doit permettre de faire cesser très rapidement les sursaturations en vapeur d'eau susceptibles de prendre naissance dans l'atmosphère.

Pour éliminer une influence éventuelle du fil supportant les gouttes nous avons entrepris une étude systématique des brouillards formés artificiellement, au laboratoire, sur les noyaux de condensation naturels. Ces brouillards prennent naissance si l'on crée une sursaturation locale en vapeur d'eau, soit par mélange de masse d'air à des températures et des humidités différentes, soit en effectuant une détente pseudo-adiabatique d'une masse d'air humide. La très grande instabilité de ces derniers brouillards a nécessité la mise au point de deux dispositifs permettant la photographie directe des gouttes en suspension dans l'air.

Si les gouttes constituant les brouillards artificiels sont en équilibre hygrométrique, les structures granulométriques de ces brouillards doivent être fonction de leurs conditions physiques de formation : température, taux de sursaturation, nombre et nature chimique des noyaux de condensation. Cependant l'analyse de 200 expériences environ, effectuées sur des brouillards artificiels, montre que leurs structures granulométriques sont toujours sensiblement identiques, quelles que soient les conditions de formations, seules les concentrations en gouttes varient et semblent augmenter avec le taux de sursaturation. Cette constatation nous a conduit à penser que les structures observées lors de la formation, ou de la dissipation d'un brouillard dépendent essentiellement du processus thermocinétique de la condensation de la vapeur d'eau par les noyaux de condensation ou de l'évaporation des gouttes déjà formées. Cette hypothèse a été confirmée par une expérience particulièrement significative que nous signalons ici, en anticipant sur les résultats rapportés dans ce mémoire : on pulvérise successivement, à l'aide d'un même pulvérisateur, une solution saline en équilibre hygrométrique avec l'air ambiant, puis de l'eau pure. La courbe de répartition des gouttes de solution saline, présente l'allure générale des courbes de répartition des noyaux de condensation naturels dans l'intervalle de 1 à 10 microns, c'est à dire qu'elle est régulièrement croissante vers les faibles diamètres. Par contre le brouillard d'eau pure capté à quelques distances du pulvérisateur présente la même structure que celle habituellement trouvée pour les brouillards artificiels. Or l'instabilité thermodynamique d'un tel brouillard ne peut pas être mise en doute et ce résultat s'interprète parfaitement à partir des vitesses d'évaporation qui sont différentes suivant les diamètres des gouttes. De même les structures granulométriques des nuages peuvent s'interpréter à partir des vitesses de grossissement ou d'évaporation des gouttes, même si l'évolution ultérieure du nuage modifie sensiblement sa structure initiale. Il est d'ailleurs possible que cette évolution ultérieure soit caractéristique des conditions physiques de formation de la masse nuageuse ce qui donnerait pour un même type de nuage des structures granulométriques sensiblement comparables.

Pour rapporter l'ensemble des résultats obtenus nous avons adopté un plan différent de l'ordre chronologique que nous venons de résumer. Nous pensons que l'exposé y gagnera en clarté même si le lien des différentes parties n'apparaît plus aussi nettement. Nous avons renoncé à rapporter les résultats initiaux sur le

conditionnement des noyaux de condensation naturels en raison de leur imprécision bien que ces expériences aient été à la base de notre étude.

Première Partie

Etude des propriétés condensantes de particules hygroscopiques

A - Etude d'un procédé de conditionnement hygrométrique d'une enceinte
B - Comportement de particules hygroscopiques

Deuxième Partie

Etude comparative de la structure des brouillards artificiels et naturels

A - Techniques expérimentales et présentation des résultats
B - Microstructure de brouillards artificiels
C - Microstructure de brouillards naturels
D - Conclusions

Troisième Partie

Recherche d'une interprétation théorique de la microstructure des brouillards

A - Etude de la formation de gouttes isolées
B - Etude d'un ensemble de gouttelettes
C - Confrontation des résultats expérimentaux et théoriques

Première Partie

ETUDE DES PROPRIETES CONDENSANTES DES PARTICULES HYGROSCOPIQUES

A - Etude d'un procédé de conditionnement hygrométrique d'une enceinte

B - Comportement de particules hygroscopiques

Chapitre A

ETUDE D'UN PROCEDE DE CONDITIONNEMENT HYGROMETRIQUE D'UNE ENCEINTE

Principe du conditionnement hygrométrique et technique de mesure

Stabilité du conditionnement par des solutions saturées

Stabilité du conditionnement par des solutions à concentration constante

Choix des solutions conditionnantes

Homogénéité du conditionnement

Conclusions

INTRODUCTION

L'étude précise des propriétés condensantes de particules hygroscopiques (rapports de grossissement d'une goutte placée successivement à des humidités relatives différentes, vitesses de grossissement des gouttes à ces différentes humidités) nécessite la connaissance parfaite de l'état hygrométrique de l'air dans lequel sont placées les gouttes en observation. L'absence de renseignements sur les conditions physiques à réaliser pour obtenir une atmosphère à humidité relative parfaitement définie, nous a conduit à entreprendre une étude systématique du problème du conditionnement hygrométrique d'une enceinte de faible volume.

Le comportement de particules hygroscopiques, en fonction de l'humidité de l'air environnant, peut être étudié en plaçant ces particules : soit directement en atmosphère libre, soit dans une enceinte de volume limité. L'étude en atmosphère libre est la plus simple et se rapproche beaucoup des conditions réalisées dans la nature. Nous avons cependant renoncé à travailler de cette manière pour deux raisons. Le manque d'homogénéité hygrométrique de l'air, empêche de connaître avec précision les conditions expérimentales. L'impossibilité de faire varier à volonté le degré hygrométrique de l'air ambiant et d'obtenir des humidités élevées, voisines de la saturation, limite le domaine d'étude.

Par contre, il est possible, en prenant les précautions que nous allons exposer, de maintenir dans une enceinte de petites dimensions une humidité relative bien définie, c'est à dire : une humidité connue, constante en fonction du temps et homogène dans toute l'atmosphère de l'enceinte.

Nous exposerons en détail ce problème du conditionnement hygrométrique d'une atmosphère limitée, car il nous semble que son importance dépasse le cadre restreint de ce travail. Il est fréquent, en effet, que l'on ait à maintenir une préparation à une humidité relative donnée. C'est par exemple le cas pour l'étude :

- des propriétés de particules hygroscopiques telles que les noyaux de condensation atmosphériques. Ces noyaux sont généralement prélevés dans l'atmosphère à des humidités assez basses de sorte que leurs dimensions sont très petites. Pour augmenter la précision des mesures on a intérêt à les examiner, au laboratoire, à des humidités aussi élevées que possible.

- des propriétés condensantes de sels hygroscopiques : détermination de l'humidité relative critique et des humidités relatives d'efflorescence de sels hydratés.

- des phénomènes électriques susceptibles de prendre naissance lors de condensation ou d'évaporation liquide sur des aérosols artificiels ou naturels.

- des phénomènes d'adsorption par des solides en fonction de l'humidité de l'air dans lequel ils sont placés.

- des variations de conductibilité électrique des couches minces (solides ou liquides) en fonction de l'humidité.

PRINCIPE DE CONDITIONNEMENT HYGROMETRIQUE

TECHNIQUE DE MESURE

PRINCIPE DE CONDITIONNEMENT

Rappelons que si l'on enferme, dans une enceinte, une solution saline aqueuse à la température T, il existe dans l'air situé au dessus de la solution une pression partielle de vapeur d'eau p. Cette pression partielle est fonction de la nature chimique du sel dissous et de sa concentration dans la solution.

La solution impose dans l'atmosphère de l'enceinte une humidité relative h qui est égale, par définition, à : $h = 100\ p/p_o$ où p_o est la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T.

Cette grandeur physique, qui se ramène à la notion d'activité pour les systèmes idéaux, parait plus significative que la pression partielle de vapeur d'eau dès que l'on s'intéresse au comportement physico-chimique de substances hygroscopiques. En effet, les variations de pression de vapeur saturante de l'eau ou des pressions partielles de vapeur d'eau de solutions salines, sont grandes en fonction de la température. Par contre, nous verrons plus loin que les variations d'humidité relative en fonction de la température, sont faibles pour des solutions saturées et pratiquement nulles, dans un très large domaine de température, pour des solutions à concentration constante.

TECHNIQUE DE MESURE

Les appareils classiques conçus pour la mesure de l'humidité relative de l'air (hygromètre à cheveux, psychromètre etc....) ne sont pas utilisables dans un récipient de faible volume, de plus leur sensibilité est médiocre. Pour déterminer avec précision l'humidité relative régnant dans un volume d'air limité, nous avons utilisé une gouttelette de solution saline fixée à un fil fin. La goutte se met en équilibre de pression de vapeur avec l'atmosphère qui l'entoure et constitue ainsi un petit hygromètre très sensible (DESSENS 1947). L'état d'équilibre est atteint au bout d'un temps plus ou moins long, soit par évaporation (la goutte diminue de diamètre) soit par condensation de vapeur d'eau (la goutte augmente de diamètre). La mesure du diamètre d'équilibre d'une goutte préalablement étalonnée, permet donc de connaître les variations d'humidité relative de l'air qui l'entoure.

Les diamètres des gouttelettes (compris entre quelques dizaines et quelques centaines de microns) sont mesurés à l'aide d'un microscope équipé d'un oculaire à vis micrométrique. Pour les grandissements utilisés (120 généralement),

la précision absolue est de 1 micron. Afin d'éviter l'échauffement des gouttes et de la solution conditionnante, la partie infrarouge du faisceau lumineux est éliminée à l'aide de filtres multidiélectriques.

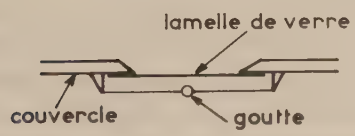
Pour éviter la déformation des gouttes, les fils qui les supportent doivent avoir un diamètre aussi petit que possible. Divers supports ont été utilisés : des fils métalliques (KOHLER), des fibres de verre de O,1 à O,2 mm de diamètre (TAKAHASI 1936), des fils de quartz de 1 à 2 microns de diamètre (YAMAMOTO et MIURA 1949), des fils d'araignée dont les diamètres sont de l'ordre de quelques centièmes à quelques dixièmes de micron (DESSENS 1946). Au cours de ce travail nous avons utilisé uniquement des fils d'araignée afin de perturber le moins possible le comportement des gouttes.

STABILITE DU CONDITIONNEMENT

PAR DES SOLUTIONS SATUREES

Le conditionnement hygrométrique des cuves d'expériences peut être assuré soit par des solutions saturées, soit par des solutions sous-saturées à concentration constante, dont les tables de constantes donnent les pressions partielles de vapeur d'eau et par suite l'humidité relative.

Nous avons abordé ce travail en cherchant à préciser la durée de mise en équilibre hygrométrique de gouttes placées dans des cuves à humidité relative conditionnée par des solutions saturées. Les gouttelettes d'eau de mer, de chlorure de sodium ou de lithium) sont placées, en vue de leur étude, sur des fils d'araignée. Le fil tissé par l'araignée est tendu sur un cadre métallique d'une dizaine de centimètres de côté. La solution est pulvérisée sur un élément du fil; ce dernier est ensuite placé sur des supports collés à la face inférieure d'un couvercle en plexiglass de 2,5 mm d'épaisseur. En opérant ainsi on évite que des gouttes de solution se fixent sur le couvercle. Car il est à craindre que la présence d'un certain volume de la solution pulvérisée ne modifie l'équilibre hygrométrique de l'atmosphère de la cuve.



Le couvercle est percé d'un trou central fraisé de 10 mm de diamètre, fermé à l'aide d'une lamelle de verre (de 0,2 mm d'épaisseur) collée sur la face inférieure du couvercle. Il est ainsi possible d'utiliser des objectifs de microscope de 5,8 mm de distance frontale (x 11, o.n. 0,25), le fil d'araignée se trouvant alors à 3,5 mm de la lamelle de verre.

Le couvercle est d'abord placé sur une cuve contenant de la potasse caustique pendant au moins une heure, afin de déssecher la goutte, et par suite d'obtenir un cristal du sel. Il est ensuite rapidement porté sur la cuve devant assurer le conditionnement hygrométrique du cristal. Les diamètres des gouttes sont déterminés toutes les minutes durant les 10 premières minutes de conditionnement, puis toutes les 5 minutes, toutes les 10 minutes jusqu'à stabilisation du diamètre.

Les expériences ont porté sur des gouttelettes ayant un diamètre compris entre 50 et 150 microns afin que leurs dimensions puissent être déterminées avec une précision acceptable (de 2 à 3/100). Nous donnons ci-après pour préciser leur allure, une série de courbes (fig. 1) représentant le diamètre de la goutte en fonction du temps, à diverses humidités relatives, le conditionnement étant assuré à l'aide

des solutions saturées suivantes (°) :

$BaCl_2$ 2 H_2O 88% (90,7) Na_2SO_4 10 H_2O 93% (95,3)

Na_2CO_3 10 H_2O 92% (93,4) HNa_2PO_4 12 H_2O 95% (98,2)

Ces courbes montrent qu'un cristal placé à une humidité relative supérieure à son humidité relative critique donne très rapidement naissance à une goutte dont le diamètre croît d'abord rapidement puis de plus en plus lentement. Les temps moyens nécessaires pour que la goutte atteigne son diamètre maximum sont indiquées dans le tableau 1

Sels	h%	Temps
$BaCl_2$ 2 H_2O	88 (90,7)	40 minutes
Na_2CO_3 1O H_2O	92 (93,4)	60 "
Na_2SO_4 10 H_2O	93 (95,3)	80 "
HNa_2PO_4 12 H_2O	95 (98,2)	240 "

Tableau 1

STABILITE DES GOUTTES EN FONCTION DU TEMPS

Notre attention a été attirée sur ce point par l'étude du conditionnement de gouttes portées à h = 98,6% (97,7) (solution saturée de $Pb(CH_3CO_2)_2$) pour lesquelles la durée nécessaire à la mise en équilibre est de l'ordre de 6 à 7 heures.

L'évolution d'une goutte se présente de la façon suivante : le début du conditionnement étant effectué vers 8 heures, le diamètre croit régulièrement jusqu'à 12 heures; on constate généralement vers 14 heures une diminution de diamètre ou une valeur stationnaire jusqu'à 18 heures. Après 24 heures de conditionnement, la goutte a un diamètre qui peut différer de 25% de la valeur déterminée la veille. Cet accroissement pouvait être dû au fait que le diamètre maximum n'avait pas été atteint après une dizaine d'heures de conditionnement. Nous avons donc effectué des mesures systématiques de diamètre de gouttes en fonction du temps au cours d'observations portant sur plusieurs jours.

Les expériences ont été faites avec les mêmes couvercles que précédemment et pour des humidités relatives de 93% (Na_2SO_4 10 H_2O) et 95% (HNa_2PO_4 12 H_2O) durant 72 heures. Les fluctuations observées sont de 12 à 15% pour h = 93% et de 24 à 25 % pour h = 95%. La figure 2 met en évidence les variations de diamètre de 4 gouttes (gouttes n° 1 et 2 à h = 93%, n°3 et 4 à h = 95%).

(°) Nous donnons entre parenthèses les valeurs des humidités relatives que nous avons déterminées expérimentalement (cf : CARRIER et BARNAUD 1962) les autres valeurs sont déduites des tables de constantes.

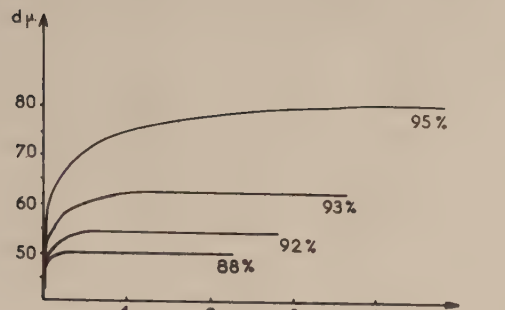


FIG. 1

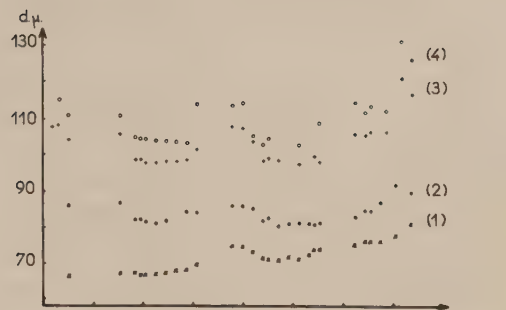


FIG. 2

Les condensations observées par moment sur la face inférieure du couvercle risquant de modifier l'humidité relative de l'atmosphère au voisinage de la goutte, nous avons essayé d'éliminer leur influence en tapissant intérieurement la cuve de papier filtre imprégnée de la solution conditionnante. Un trou central de 5 mm de diamètre, dans la feuille de papier filtre qui couvre la face inférieure du couvercle, permet dans ce cas l'observation des gouttes au microscope.

Nous avons recommencé les expériences précédentes (h = 93 et 95%) : pour chacune des deux solutions : une cuve est entièrement tapissée de papier filtre, une autre servant de cuve de comparaison, ne l'est pas. Ces mesures comparatives ont été effectuées avec les quatre gouttes précédentes, leur durée a été de 160 heures (Fig. 3). La présence de papier filtre, imprégné de la solution conditionnante, réduit l'importance des fluctuations qui passent par exemple de 12 à 5% pour h = 93% et de 14 à 6% pour h = 95%.

Le tableau 2 groupe l'ensemble des résultats obtenus au cours de ces deux séries d'expériences : diamètres moyens des quatre gouttes et taux de variations de leurs dimensions en fonction du temps.

Il semble difficile d'établir une corrélation entre les variations de diamètre des gouttes et les fluctuations de température. Nous avons observé, par exemple, des variations de 15 à 25% de diamètre pour des variations de température de 1,5°C et de 12 à 14% pour des variations de 3,3°C. Signalons toutefois, que nous n'avions pas la possibilité d'effectuer un enregistrement continu de la température, les lectures étant simplement faites au moment de l'observation. La présence de papier filtre imprégné de la solution semble diminuer l'importance des variations de diamètre des gouttes.

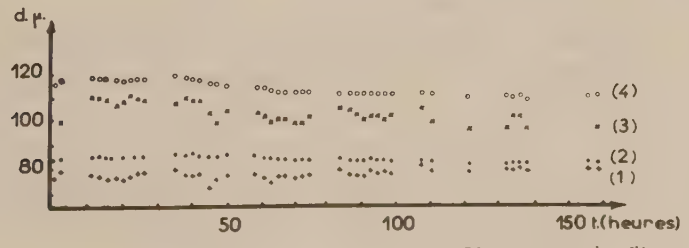


FIG. 3

Numéro des gouttes	h%	Mode de conditionnement	Diamètres moyens en microns	% de variation
1	93	sans papier filtre	86	12%
	93	avec " "	84	5%
2	93	sans " "	72	15%
	93	sans " "	79	12%
3	95	sans " "	112	24%
	95	avec " "	111	8%
4	95	sans " "	106	25%
	95	sans " "	103	14%

Tableau 2

STABILITE COMPARATIVE DES GOUTTES EN FONCTION DE LEUR DIAMETRE ET DU TEMPS

L'instabilité de l'humidité relative en fonction du temps ne semble pas avoir été constatée par les expérimentateurs ayant utilisé ce mode de conditionnement. Parmi ceux-ci, citons par exemple : BOUTET (1955) SOULAGE (1957) J. DESSENS (1961) pour les solutions saturées, FOURNIER D'ALBE (1951-1955) FOURNIER D'ALBE et LATEEF (1953) pour des solutions à concentration constante, OGIWARA et OKITA (1952) KUROIWA (1951) MIURA (1956) pour des humidités voisines de 100%.

Nous nous sommes demandé si les variations de diamètre constatées n'étaient pas dues au fait que nous utilisons des gouttes de grandes dimensions. Nous avons donc repris les mêmes expériences avec des gouttes de diamètre compris entre 29 et 208 microns. Les couvercles furent modifiés de manière à permettre l'utilisation d'un objectif de 2,2 mm de distance frontale (x 22, o.n. 0,45) les fils se trouvant alors tendus à 0,5 mm de la lamelle de verre. Le tableau 3 donne les taux de variation des diamètres des gouttes en fonction de la durée du conditionnement et de la température du laboratoire qui furent observés. Les chiffres indiqués représentent : $(D_{t2} - D_{t1}) / D_{t2}$, où D_{t1} est la valeur du diamètre au temps t_1 et D_{t2} la valeur du diamètre au temps t_2.

Signalons pour la compréhension de ce tableau que les mesures effectuées après 15 heures de conditionnement aux humidités relatives de 95 et 97% ont été faites à 9 heures et correspondent donc à un maximum de diamètre. Le taux de variation a été calculé à partir de la valeur trouvée la veille à 18 heures (correspondant à un minimum de diamètre). Il en est de même pour les augmentations importantes constatées au bout de 39 heures. Les diminutions remarquées après 20 heures et 44 heures de conditionnement correspondent à des mesures de diamètre minimum.

Les différences de pourcentage de variation entre les différentes gouttes au bout du même temps de conditionnement, de 3% environ, sont de l'ordre de la précision des mesures.

h	Durées de conditionnement	t°C	Variations des diamètres en %		
93%			51 µ	78 µ	147 µ
	7 h	20,8	- 1,1%	+ 0,9%	- 0,6%
	22	20,3	+ 3,3	+ 1,1	+ 3,8
	28	21	- 4,6	- 3,6	- 4
	35	21,5	+ 2,6	+ 1,8	+ 1
	45	21,2	- 8,7	- 7,6	- 7
	58	22	+ 3,6	+ 5	+ 4,6
	71	20,7	+ 2,6	+ 2,6	+ 2
95%			29 µ	70 µ	133 µ
	15 h	18	+ 26%	+ 29%	+ 30,4%
	20	18,4	- 20	- 25	- 26
	23	19,3	- 6,3	- 3,4	- 6
	39	19	+ 15	+ 19,3	+ 21
	44	19,8	- 17	- 18,3	- 19
	47	20,2	- 7,4	- 3,4	- 3,3
	63	19,7	+ 16	+ 17,6	+ 18
97,2%			47 µ	114 µ	208 µ
	15 h	18	+ 18%	+ 18%	+ 22%
	20	18,4	- 9	- 17	- 20
	24	19,3	- 6	- 5,7	- 6
	39	19	+ 17	+ 17	+ 19
	44	19,8	- 8	- 11,7	- 16
	47	20,2	0,0	+ 2,7	+ 2,9
	63	19,7	+ 5	+ 5	+ 8

Tableau 3

STABILITE DU CONDITIONNEMENT PAR DES SOLUTIONS A CONCENTRATION CONSTANTE

L'humidité relative due au conditionnement par une solution d'un sel dans l'eau est fonction de la température et de la concentration en sel. Pour des variations dT de la température T et dN de la concentration en sel N, la variation dh d'humidité relative est :

$$\frac{dh}{dT} = \frac{\partial h}{\partial T} + \frac{\partial h}{\partial N} \left(\frac{dN}{dT}\right)$$

L'expérience montre que le premier terme $\partial h / \partial T$ est généralement très petit par rapport au second et l'on peut écrire suivant que l'on envisage :

a) une solution saturée (en présence de cristaux de sel en excès)

$$\frac{dh}{dT} \# \frac{\partial h}{\partial N} \left(\frac{dN}{dT}\right) + \frac{\partial h}{\partial T} \# \frac{\partial h}{\partial N} \left(\frac{dN}{dT}\right)$$

le quotient différentiel dN/dT étant évalué le long de la branche de saturation du diagramme de solubilité du sel.

b) une solution à concentration constante (sous-saturée)

$$\frac{dh}{dT} = \frac{\partial h}{\partial T}$$

dh est pour une même variation dT de la température beaucoup plus petit pour une solution non saturée que pour une solution saturée (LAFARGUE 1952).

Il y a donc intérêt à utiliser des solutions non saturées pour le conditionnement des cuves. Les expériences effectuées avec les mêmes dispositifs que précédemment le confirment. Nous avons travaillé à des humidités relatives de l'ordre de 93% (sans nous attacher à l'obtention d'une valeur exacte de l'humidité). Les expériences ont duré de 31 à 35 heures. Le taux des fluctuations des diamètres des gouttes passe de 11% pour une cuve sans papier filtre à 1 ou 3% pour des cuves tapissées de papier filtre (fig. 4). Le tableau 4 (à rapprocher du tableau 2) donne les diamètres moyens des gouttes ainsi que les taux de variation de leurs dimensions en fonction du temps.

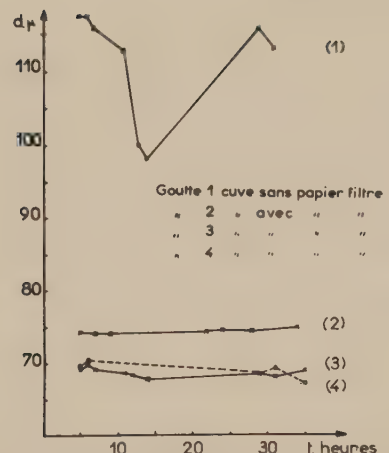


FIG. 4

N° des gouttes	Diamètres moyens en microns	% de variation
1 sans papier	110	10,9
2 avec "	74	1,2
3 avec "	69	2,9
4 avec "	68	2

Tableau 4

ETUDE DE LA STABILITE COMPARATIVE DES GOUTTES DE 18 à 153 MICRONS DE DIAMETRE

L'étude de la stabilité comparative des gouttes a été reprise en conditionnant les cuves, tapissées de papier filtre, à l'aide d'une solution de NaCl de différentes concentrations. Nous avons travaillé à : h = 94% (normalité de la solution : 1,708) et h = 97% (normalité de la solution : 0,884).

h	Durées de conditionnement	t°C	Variations des diamètres en %			
94%			35 μ	36 μ	95 μ	107 μ
	24 h	21	- 0,4%	- 1,6%	- 0,6%	- 1,3%
	39	20,4	+ 0,4	+ 0,8	+ 0,3	+ 0,8
	45	21	+ 0,4	- 1,2	- 0,6	- 0,5
	47	21,5	0,0	- 0,4	+ 0,6	+ 0,3
	61	21,2	0,0	+ 0,8	- 0,3	- 0,2
	74	22	+ 0,4	- 0,8	- 0,3	- 0,2
	87	20,6	+ 0,8	0,0	0,0	- 0,5
97%			18 μ	51 μ	142 μ	153 μ
	14 h	21,2	0,0%	- 1,1%	0,0%	- 0,2%
	28	22	0,0	+ 1,1	+ 0,2	+ 0,4
	40	20,6	- 0,8	- 0,5	- 0,6	- 0,4
	52	21	+ 1,6	+ 0,3	+ 0,6	+ 0,3
	63	20,2	0,0	+ 0,5	- 0,1	+ 0,1
	74	21	0,0	- 0,3	+ 0,4	+ 0,3

Tableau 5

Ces mesures systématiques ont été faites durant 87 heures. Les pourcentages de variation des diamètres des gouttes, représentés par le tableau 5, ont été calculés comme précédemment. Les taux de variation du diamètre d'une même goutte en fonction de la durée du conditionnement, ainsi que les différences de pourcentage de variation des différentes gouttes au même instant, sont inférieurs à la précision des mesures.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Les expériences précédentes ne permettent pas de mettre en évidence une influence particulière de la température sur les fluctuations de diamètre observées. Pour préciser l'influence d'une variation rapide de température, des expériences ont été faites dans une chambre frigorifique. La température de l'air à l'intérieur de cette chambre oscille entre +3°C et +5°C, avec une période de l'ordre de 20 minutes quand aucune perturbation importante n'est apportée à l'équilibre de l'ensemble.

Les cuves de conditionnement sont équipées de couples thermoélectriques permettant de mesurer la différence de température entre la solution conditionnante et l'atmosphère au voisinage de la goutte.

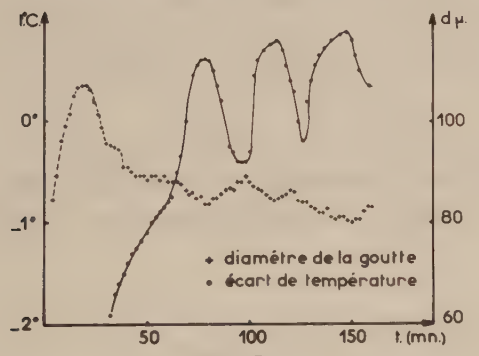


FIG. 5

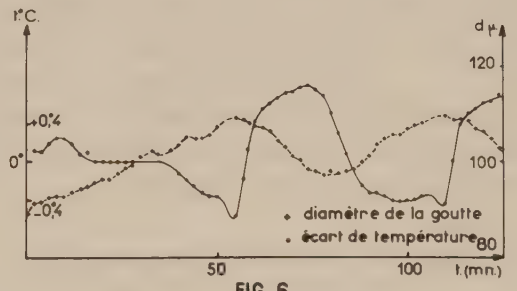


FIG. 6

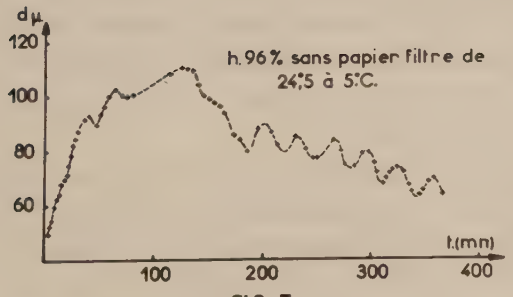


FIG. 7

Les courbes 5 et 6 représentent les valeurs des diamètres en fonction du temps pour deux gouttes de NaCl placées respectivement à 84% (normalité de la solution : 3,89) et à 96% (normalité de la solution : 1,16). Sur le même graphique sont indiqués les écarts de température de l'air au voisinage de la goutte par rapport à la température de la solution prise comme référence. Les valeurs positives de t indiquent que la goutte se trouve placée dans un air à température supérieure à celle de la solution pour t négatif, la goutte a une température inférieure à celle de la solution.

Pour l'expérience à 84%, la goutte a été placée dans la cuve de conditionnement une heure avant que l'ensemble de l'appareillage soit introduit dans la chambre frigorifique. Les écarts importants de température relevés durant les 50 premières minutes d'observation correspondent à la mise en équilibre de tem-

pérature de la cuve. L'équilibre atteint, la cuve suit normalement les variations de température de la chambre. La cuve contenant la solution à 96% a été placée dans la chambre frigorifique 24 heures avant l'expérience, mais la goutte a été introduite dans la cuve au début de l'expérience, ce qui explique l'accroissement de diamètre observé jusqu'à la 55ième minute.

La figure 7 montre les variations de diamètre d'une goutte de NaCl conditionnée à 96% à la température ambiante (24,5°C) et portée, ainsi que la cuve, dans la chambre frigorifique (4°C environ). On remarque, après l'accroissement initial important, que la goutte suit le cycle des variations de température de la chambre. Le diamètre moyen décroit progressivement au fur et à mesure que la solution tend vers un équilibre de température avec la chambre.

Des expériences ont été faites avec des cuves tapissées intérieurement de papier filtre imprégné de la solution. Les variations de diamètre sont exactement l'inverse de ce qu'elles sont en l'absence de papier. Ce résultat s'explique parfaitement si l'on admet que les parois de la cuve, et par suite le papier filtre se mettent plus vite en équilibre thermique avec l'extérieur, que l'air de la cuve et la solution. Si la température extérieure s'abaisse par rapport à celle de la solution, le papier filtre impose une pression de vapeur plus faible que celle donnée par la solution, la goutte diminue de diamètre. Alors que dans le cas où la cuve n'est pas tapissée de papier filtre, c'est l'inverse. L'air étant à une température plus faible que la solution, il se produit une sursaturation dans l'atmosphère de la cuve, la goutte augmente de volume.

Cette série d'expériences montre qu'un déséquilibre thermique entre la solution conditionnante et l'atmosphère de la cuve, entraîne une variation de l'humidité relative à l'intérieur de celle-ci. La goutte suit ces fluctuations d'humidité avec un retard très faible.

STABILITE DES GOUTTES EN FONCTION DU TEMPS

L'ensemble des résultats précédents montre l'intérêt qu'il y a à éviter des écarts de température entre la solution conditionnante et l'atmosphère de la cuve. Nous avons donc refait des mesures de diamètres de gouttes en fonction du temps, dans un laboratoire isotherme où les variations de température sont inférieures à 0,5°C par 24 heures. L'atmosphère des cuves d'observation est conditionnée par des solutions de NaCl à concentration constante : à 84% (normalité 3,89) à 92% (normalité 2,21) à 98% (normalité 0,59).

Pour chaque humidité une cuve est entièrement tapissée de papier filtre une autre ne l'est pas. Le tableau 6 représente les pourcentages de variation de diamètre des gouttes en fonction de la durée de conditionnement. Pour la compréhension de ces résultats, signalons que les 2 cuves à 98% sont restées en permanence sur la platine d'un microscope. Les 4 autres cuves (à 84 et 92%) sont restées alternativement d'une mesure à l'autre sur la platine d'un second microscope. La perturbation thermique apportée en prenant la cuve avec la main est cause des fluctuations irrégulières observées pour ces deux humidités. Même dans le cas de cette perturbation thermique, on constate que les fluctuations de diamètre sont moins importantes pour les cuves tapissées de papier filtre et restent inférieures à la précision des mesures.

		84% sans papier	84% avec papier	92% sans papier	92% avec papier	98% sans papier	98% avec papier
Heures	Diamètres	101 µ	93 µ	71 µ	97 µ	143 µ	208 µ
	t°C						
10	21,8						
14	21,6	- 0,99	+ 0,53	0	0	0	0
18	21,8	0	0	- 0,7	0	- 1,03	0
22	21,8	- 1	- 0,53	0	0	- 0,34	- 0,72
6	21,5	+ 2,9	0	- 2,9	+ 0,51	+ 0,34	- 0,24
11	21,7	- 1,98	0	+ 3,5	0	- 1,2	0
14	21,6	0	0	- 3,6	0	+ 1,2	+ 0,24
18	21,6	0	+ 0,53	+ 3,5	- 0,51	+ 0,68	+ 0,24
22	21,5	0	- 0,53	- 4,3	+ 0,51	- 1,39	- 0,24
10	21,2	+ 0,98	+ 0,53	+ 3,5	+ 0,51	- 1,05	+ 0,24
14	21,2	+ 0,97	0	- 3,6	- 0,51	+ 1,04	+ 0,48
19	21,4	- 2,49	- 0,53	+ 3,5	- 0,51	- 1,05	- 0,72

Tableau 6

A 98% d'humidité relative, les fluctuations sont, aussi, inférieures à la précision des mesures pour la cuve tapissée de papier filtre et sensiblement du même ordre que cette précision pour la cuve qui ne l'est pas. Il est à noter que ces fluctuations sont inférieures à celles observées dans l'expérience précédente (tableau 5) pour la cuve à 97%. Dans les mêmes conditions expérimentales, les variations de diamètre auraient été plus importantes à 98%.

CHOIX DES SOLUTIONS CONDITIONNANTES

L'ensemble des résultats rapportés permet de conclure que les solutions à concentration constante assurent un meilleur conditionnement hygrométrique que les solutions saturées, dans le cas ou les cuves sont soumises aux variations de température qui se produisent habituellement dans un laboratoire ordinaire. La présence de papier filtre améliore ce conditionnement. Si la température des cuves conditionnées par des solutions sous saturées est maintenue constante, les fluctuations du diamètre de la goutte (donc de l'humidité relative de l'enceinte) sont inférieures à la précision des mesures.

Il est certain que la stabilisation de la température améliorerait aussi le conditionnement par des solutions saturées. Mais elles présentent néanmoins de nombreux inconvénients. Nous avions initialement adopté les valeurs des humidités relatives données par le Handbook of Chemistry and Physics pour les solutions saturées que nous utilisions. Des résultats anormaux nous ont conduits à confronter les humidités relatives déduites des valeurs des pressions partielles de vapeur d'eau d'un certain nombre de solutions saturées. Les tableaux 7, 8 et 9 relatifs à trois sels, témoignent des différences importantes qui peuvent exister suivant les auteurs.

La diversité des résultats conduit à éliminer les sels correspondant, faute de connaître leur humidité relative exacte, ce qui diminue d'autant la gamme des humidités relatives qu'il est possible d'utiliser. Il est à remarquer, que de toute manière, les solutions saturées ne permettent d'obtenir qu'une suite limitée d'humidités.

Pour une solution saturée dont les valeurs des pressions de vapeur concordent suivant différents auteurs, la valeur correspondante de l'humidité relative n'est valable qu'à une température déterminée. Si cette solution est utilisée à une température différente, il faut calculer la valeur de l'humidité relative donnée par la solution à la température de l'expérience.

Les sels hydratés ont des solubilités qui peuvent être très différentes suivant l'hydrate stable à la température de l'expérience. Si cette température est voisine d'un point de transition du diagramme de solubilité, pour une faible variation de la température, la variation de l'humidité relative peut être importante. C'est par exemple, le cas pour Na_2SO_4 dont les humidités relatives calculées d'après les valeurs des pressions de vapeur mesurées par WUITE (LANDOLT-BORNSTEIN) sont données dans le tableau 10.

t°C	20	24,5	25	25	26,45
h%	89,9	88	91,5	90,8	97,5
Références	DIESNIS	HANDBOOK	HERMANN	HERMANN	HERMANN

Tableau 7 : $BaCl_2$ 2 H_2O

t°C	20	20	20	25	25
h%	85,5	93	95,3	86,7	98,7
Références	DIESNIS	HANDBOOK	HERMANN	DIESNIS	HERMANN

Tableau 8 : Na_2SO_4 10 H_2O

t°C	20	20	20	25	25
h%	92,7	94,5	91,2	92,3	89,2
Références	DIESNIS	HERMANN	HERMANN	DIESNIS	HERMANN

Tableau 9 : K NO_3

Les solutions à concentration constante offrent, par contre, une gamme continue d'humidités relatives. Les valeurs des pressions partielles de vapeur d'eau des solutions salines sous-saturées en fonction de la concentration en sel, données par différents auteurs, sont généralement en bon accord entre elles. Les valeurs des humidités relatives déduites des pressions de vapeur d'eau pour des solutions de chlorure de sodium de différentes concentrations à différentes températures que nous donnons ci-dessous en sont une preuve. Le tableau 11 groupe les résultats obtenus à partir des données de : DIETERICI à 0°C, LANNUNG à 18°C, BOUSFIELD à 18°C, PEARCE et NELSON à 25°C.

Sels	Na_2SO_4 anhydre	Na_2SO_4 7 H_2O	Na_2SO_4 10 H_2O
t°C	20,6	21	21
h%	81,88	86,33	87,93

Tableau 10

grammes NaCl anhydre dans 100 g. d'eau	10	15	20	25	30
h à 0°C d'après DIETERICI	94,5	91,3	87,7	83,9	79,6
h à 18°C d'après BOUSFIELD	94,2	91	87,6	83,9	80,1
h à 18°C d'après LANNUNG	94,4	91,2	87,7	84,1	80,1
h à 25°C d'après PEARCE et NELSON	94,2	91	87,7	84	80

Tableau 11

Les valeurs de h pour des solutions sous saturées, sont en excellent accord entre elles et montrent que l'influence de la température est négligeable. Le tableau 12, relatif aux valeurs de h pour des solutions saturées de chlorure de sodium, met en évidence des divergences importantes ainsi que la difficulté d'en déduire une valeur précise de la variation de h en fonction de T.

t (°C)	10	18	20	20	23	23,88
h %	77	76	74,99	76	75,5	75,5
t (°C)	25	25	30	31,1	38	100
h %	74,3	75,7	75,1	75	75,1	73,88

Tableau 12

Un travail bibliographique approfondi nous a conduit à choisir NaCl, LiCl et $MgCl_2$ pour la préparation des solutions conditionnantes. Ces 3 sels permettent en effet de couvrir une gamme continue d'humidités relatives à partir de h = 11%. Le chlorure de lithium permet à lui seul d'obtenir des humidités à partir de 11%, mais les solutions des deux autres sels ont permis un contrôle indispensable. (Voir tableaux 13, 14 et 15).

Pour le conditionnement hygrométrique des cuves d'observation, nous avons utilisé dans la suite de notre travail, uniquement des solutions à concentration constante. Toutefois quelques expériences, peu nombreuses, ont été faites avec des solutions saturées, nous signalerons alors ces exceptions. Précisons que les normalités des solutions utilisées ont été vérifiées très régulièrement bien qu'elles aient été conservées dans des flacons hermétiques.

h%	Moles dans 1000 g d'eau	grammes sel anhydre dans 1000 g d'eau	grammes sel anhydre dans 1000 g de solution	Densités	grammes sel anhydre dans 1000cc de solution	Normalités
99	0,30	17,55	17,25	1,009	17,40	0,298
98	0,60	35,1	33,91	1,021	34,62	0,592
97	0,90	52,65	50,02	1,033	51,67	0,884
96	1,19	69,62	65,09	1,044	67,95	1,162
95	1,49	87,17	80,17	1,054	84,49	1,445
94	1,77	103,5	93,83	1,064	99,83	1,708
93	2,05	119,9	107,0	1,072	114,70	1,962
92	2,32	135,7	119,5	1,083	129,41	2,213
91	2,58	150,9	131,1	1,092	143,16	2,449
90	2,84	166,1	142,5	1,100	156,70	2,680
89	3,09	180,8	153,1	1,109	169,80	2,905
88	3,32	194,2	162,6	1,116	181,50	3,105
87	3,55	207,7	172	1,124	193,30	3,307
86	3,78	221,1	181,1	1,130	204,60	3,500
85	4,01	234,6	190	1,137	216	3,695
84	4,24	248,1	198,7	1,145	227,50	3,893
83	4,46	260,9	206,9	1,151	238,10	4,073
82	4,68	273,8	214,9	1,158	248,80	4,256
81	4,90	286,7	222,8	1,164	259,30	4,436
80	5,11	298,9	230,1	1,170	269,20	4,605
79	5,33	311,5	237,5	1,176	279,30	4,778
78	5,54	324,1	244,8	1,182	289,30	4,949
77	5,74	335,8	251,4	1,187	298,40	5,105
76	5,94	347,5	258,1	1,193	307,90	5,267
75	6,14	359,2	264,3	1,198	316,60	5,416

Tableau 13 : NaCl

Nous avons groupé dans les tableaux 13, 14 et 15 toutes les données concernant les solutions de NaCl, LiCl, $MgCl_2$ qui donnent des humidités relatives de 1 en 1% à 25°C. Ces tableaux comprennent successivement :

1ère colonne : humidité relative de la solution
2ème " : nombre de moles par 1 000 g. d'eau
3ème " : nombre de grammes de sel anhydre par 1 000 g d'eau
4ème " : nombre de grammes de sel anhydre par 1 000 g de solution
5ème " : densité de la solution à 25°C
6ème " : nombre de grammes de sel anhydre par 1 000 cc de solution
7ème " : normalité de la solution

Les colonnes 2, 3 et 4 sont rendues nécessaires par le fait que les différents auteurs donnent les pressions partielles de vapeur d'eau en fonction indifféremment de l'une de ces trois valeurs.

h%	Moles dans 1000 g d'eau	grammes sel anhydre dans 1000 g d'eau	grammes sel anhydre dans 1000 g de solution	Densités	grammes sel anhydre dans 1000cc de solution	Normalités
99	0,36	15,26	15,03	1,007	15,135	0,357
98	0,68	28,83	28,02	1,013	28,38	0,669
97	0,95	40,28	38,72	1,019	39,45	0,930
96	1,19	50,46	48,03	1,024	49,18	1,160
95	1,40	59,36	56,04	1,029	57,66	1,360
94	1,61	68,26	63,90	1,033	66,00	1,556
93	1,80	76,32	70,91	1,038	73,60	1,735
92	2,00	84,80	78,17	1,042	81,45	1,920
91	2,19	92,86	84,88	1,046	88,78	2,093
90	2,38	100,90	91,66	1,050	96,24	2,269
89	2,59	109,80	98,95	1,054	104,29	2,459
88	2,79	118,30	105,80	1,058	111,94	2,639
87	2,99	126,80	112,50	1,062	119,47	2,817
86	3,18	134,80	118,80	1,065	126,52	2,983
85	3,35	142	124,40	1,069	132,98	3,135
84	3,52	149,30	129,90	1,072	139,25	3,283
83	3,68	156	135,10	1,075	145,23	3,424
82	3,85	163,20	140,30	1,078	151,24	3,566
81	4,03	170,90	145,90	1,081	157,71	3,719
80	4,20	178,10	151,20	1,084	163,90	3,864
79	4,37	185,30	156,30	1,087	169,90	4,006
78	4,52	191,60	160,80	1,090	175,27	4,132
77	4,63	196,30	164,10	1,092	179,20	4,225
76	4,75	201,40	167,60	1,094	183,35	4,323
75	4,87	206,50	171,10	1,096	187,52	4,422
74	5,01	212,40	175,20	1,098	192,30	4,534
73	5,14	218	179	1,101	197,10	4,648
72	5,27	223,40	182,60	1,103	201,40	4,750
71	5,41	229,40	186,60	1,105	206,20	4,862
70	5,55	235,30	190,50	1,108	211,10	4,978
69	5,70	241,70	194,60	1,110	216,00	5,093
68	5,85	248	198,80	1,112	221,10	5,213
67	6	254,40	202,80	1,115	226,10	5,331
66	6,15	260,80	206,80	1,117	231,00	5,446
65	6,31	267,50	211,10	1,120	236,40	5,574
64	6,46	273,90	215	1,123	241,40	5,692
63	6,61	280,30	218,90	1,125	246,30	5,808
62	6,76	286,60	222,80	1,127	251,10	5,921
61	6,90	292,60	226,30	1,129	255,40	6,022
60	7,03	298,10	229,60	1,132	259,40	6,116
59	7,16	303,60	232,90	1,134	264,10	6,227
58	7,29	309,10	236,10	1,136	268,20	6,324
57	7,41	314,20	239,10	1,138	272,10	6,416
56	7,53	319,30	242	1,139	275,60	6,498
55	7,67	325,20	245,40	1,142	280,20	6,607
54	7,81	331,20	248,80	1,144	284,60	6,711
53	7,97	337,90	252,60	1,146	289,50	6,826
52	8,14	345,10	256,60	1,148	294,60	6,947
51	8,31	352,30	260,50	1,151	299,80	7,069
50	8,48	359,60	264,50	1,154	305,20	7,197
49	8,64	366,30	268,10	1,157	310,20	7,314
48	8,81	373,50	272	1,159	315,20	7,432
47	8,97	380,30	275,50	1,161	319,80	7,540
46	9,14	387,50	279,30	1,164	325,10	7,666
45	9,31	394,70	282,80	1,166	329,70	7,774
44	9,46	401,10	286,30	1,168	334,40	7,885
43	9,62	407,90	289,70	1,171	339,20	7,998
42	9,78	414,70	293,10	1,173	343,80	8,107
41	9,95	421,90	296,70	1,176	348,90	8,227
40	10,11	428,70	300	1,178	353,40	8,333
39	10,27	435,50	303,30	1,180	357,90	8,439
38	10,44	442,70	306,80	1,182	362,60	8,550
37	10,60	449,40	310,10	1,185	367,40	8,663
36	10,76	456,20	313,30	1,187	371,90	8,769
35	10,94	463,90	316,80	1,189	376,70	8,882
34	11,12	471,50	320,50	1,192	382	9,010
33	11,32	479,50	324,20	1,194	387,10	9,127
32	11,50	487,60	327,90	1,197	392,50	9,257
31	11,70	496,10	331,60	1,200	397,90	9,385
30	11,91	505	335,50	1,202	403,30	9,511
29	12,14	514,70	339,80	1,206	409,80	9,663
28	12,39	525,30	344,50	1,209	416,50	9,821
27	12,65	536,40	349,20	1,212	423,20	9,979
26	12,92	547,80	353,90	1,216	430,30	10,146
25	13,20	559,70	358,80	1,219	437,40	10,313
24	13,49	572	363,90	1,224	445,80	10,512
23	13,79	584,70	369	1,227	452,80	10,677
22	14,10	597,80	374,20	1,230	460,30	10,853
21	14,41	611	379,30	1,234	468,00	11,035
20	14,75	625,40	384,80	1,238	476,40	11,223
19	15,10	640,20	390,30	1,242	484,70	11,429
18	15,50	657,20	396,60	1,247	494,60	11,662
17	15,95	676,30	403,40	1,252	505	11,907
16	16,45	697,50	410,90	1,258	516,90	12,188
15	16,95	718,50	418,20	1,264	528,60	12,464
14	17,50	742	425,90	1,270	540,90	12,750
13	18,12	768,20	434,50	1,278	555,20	13,090
12	18,86	799,70	444,30	1,284	570,50	13,450

Tableau 14 : LiCl

h %	Moles dans 1000 g d'eau	grammes sel anhydre dans 1000 g d'eau	grammes sel anhydre dans 1000 g de solution	Densités	grammes sel anhydre dans 1000cc de solution	Normalités
99	0,210	20	19,6	1,013	19,9	0,208
98	0,399	38	36,6	1,027	37,6	0,395
97	0,577	55	52,1	1,039	54,2	0,569
96	0,743	70,8	66,1	1,051	69,5	0,730
95	0,892	85	78,3	1,061	83,1	0,873
94	1,035	98,6	89,7	1,071	96,1	1,009
93	1,165	111	99,9	1,080	107,9	1,133
92	1,281	122	108,7	1,087	118,2	1,241
91	1,391	132,5	117	1,095	128,1	1,345
90	1,502	143	125,1	1,102	137,9	1,448
89	1,601	152,5	132,3	1,108	146,6	1,540
88	1,701	162	139,4	1,114	155,3	1,631
87	1,800	171,8	146,6	1,120	164,2	1,725
86	1,895	180,5	152,9	1,126	172,2	1,809
85	1,988	189,3	159,2	1,132	180,2	1,893
84	2,074	197,5	164,9	1,137	187,5	1,969
83	2,158	205,5	170,5	1,142	194,7	2,045
82	2,247	214	176,3	1,147	202,2	2,124
81	2,331	222	181,7	1,152	209,3	2,198
80	2,415	230	187	1,157	216,4	2,273
79	2,494	237,5	191,9	1,162	223	2,342
78	2,567	244,5	196,5	1,166	229,1	2,405
77	2,647	251,5	201	1,170	235,1	2,469
76	2,714	258,5	205,4	1,174	241,1	2,532
75	2,793	266	210,1	1,179	247,7	2,602
74	2,868	273,2	214,6	1,183	253,8	2,666
73	2,945	280,5	219,1	1,187	260	2,731
72	3,019	287,5	223,3	1,191	266	2,794
71	3,092	294,5	227,5	1,195	271,9	2,856
70	3,160	301	231,4	1,199	277,4	2,914
69	3,234	308	235,5	1,202	283	2,973
68	3,307	315	239,5	1,206	288,9	3,035
67	3,376	321,5	243,3	1,210	294,4	3,092
66	3,448	328,4	247,2	1,214	300,1	3,152
65	3,517	335	251	1,218	305,6	3,210
64	3,584	341,3	254,5	1,221	310,7	3,264
63	3,652	347,8	258	1,225	316,1	3,320
62	3,712	353,5	261,2	1,228	320,7	3,368
61	3,778	359,8	264,6	1,232	326	3,424
60	3,843	366	267,9	1,235	330,9	3,476
59	3,927	374	272,2	1,239	337,2	3,542
58	3,995	380,5	275,6	1,242	342,3	3,595
57	4,063	387	279	1,246	347,7	3,652
56	4,137	394	282,6	1,249	353	3,708
55	4,200	400	285,7	1,253	358	3,760
54	4,273	407	289,3	1,256	363,4	3,817
53	4,342	413,5	292,6	1,259	368,4	3,870
52	4,410	420	295,8	1,264	373,9	3,927
51	4,483	427	299,2	1,266	378,8	3,979
50	4,546	433	302,2	1,269	383,5	4,028
49	4,620	440	305,6	1,273	389	4,086
48	4,683	446	308,4	1,276	393,5	4,133
47	4,756	453	311,8	1,280	399,1	4,192
46	4,830	460	315,1	1,283	404,3	4,247
45	4,893	466	317,9	1,286	408,8	4,294
44	4,966	473	321,1	1,290	414,2	4,350
43	5,040	480	324,3	1,293	419,3	4,404
42	5,103	486	327	1,296	423,8	4,452
41	5,176	493	330,2	1,299	428,9	4,505
40	5,250	500	333,3	1,302	434	4,559
39	5,323	507	336,4	1,306	439,3	4,614
38	5,386	513	339,1	1,309	443,9	4,663

Tableau 15 : $MgCl_2$

HOMOGENEITE DU CONDITIONNEMENT

Au cours des expériences précédentes la goutte en observation est toujours sensiblement à la même distance du couvercle et du niveau de la solution conditionnante. Ce dispositif expérimental ne permet donc pas de mettre en évidence un éventuel gradient vertical d'humidité à l'intérieur de la cuve. Or les expériences de PACAUD (1952) semblaient indiquer que l'humidité relative à l'intérieur d'une cuve, augmente rapidement quand on s'approche de la surface du liquide conditionnant, en étant supérieure à l'humidité relative correspondant à ce liquide. Ce résultat assez surprenant méritait d'être vérifié.

Le dispositif expérimental utilisé par l'auteur, n'étant pas précisé dans son mémoire nous avons opéré de la manière suivante : les couvercles permettant l'observation des gouttes sont identiques à ceux des expériences précédentes. La goutte observée reste donc à une distance fixe de 3,5 mm de la lamelle de verre. Une première série de mesures est effectuée pour une distance de 20,5 mm de la goutte à la surface du liquide. Une deuxième série de mesures est faite pour une distance de 3,5 mm. Pour certaines expériences une troisième série de mesures a été refaite à 20,5 mm. Les cuves d'observation ne sont pas tapissées de papier filtre, afin d'éviter que la présence de ce papier imprégné de solution perturbe les variations de l'humidité au voisinage de la solution. De plus les observations sont faites dans un laboratoire qui n'est pas thermiquement conditionné. Les humidités relatives choisies sont de :

- 93% pour avoir un éventuel gradient vertical d'humidité plus important que dans les expériences de PACAUD.
- 97% puisque cet auteur a étudié les variations d'humidité au dessus d'une solution saturée d'alun de potassium dont l'humidité relative est de 97,2% d'après DIESNIS.

Les résultats du tableau 16 permettent de constater que les fluctuations de diamètre des gouttes sont d'autant plus importantes que la distance de la goutte au niveau du liquide est grande. Ils ne mettent pas en évidence une variation sensible de l'humidité en fonction de la position de la goutte.

Nous avons repris ces expériences dans un laboratoire à température constante. Le dispositif expérimental a été modifié de manière à permettre d'approcher davantage la goutte de la surface du liquide. La cuve d'observation a 25 mm de large, 36 mm de long et 38 mm de haut. Le fil portant la goutte de NaCl est tendu sur la face inférieure des extrémités des branches d'un support mobile en forme de U. Ce support en U est solidaire d'une vis de réglage qui permet de faire varier la

CONCLUSIONS

L'emploi de solutions sous-saturées pour le conditionnement hygrométrique des cuves présente de nombreux avantages sur l'utilisation des solutions saturées. Elles offrent une gamme continue d'humidités relatives parfaitement définies, à la condition de choisir des solutions pour lesquelles la pression partielle de vapeur d'eau, en fonction de la concentration et de la température, est connue avec précision. L'humidité relative qu'elles imposent est, dans un très large domaine de température, indépendante de cette dernière.

Pour obtenir une humidité constante en fonction du temps, à la précision des expériences près, il est nécessaire de maintenir les cuves d'observation à température constante, principalement pour éviter toute différence de température entre l'atmosphère de la cuve et la solution assurant son conditionnement hygrométrique. Tout choc thermique doit être soigneusement évité.

La présence de papier filtre imprégné de la solution conditionnante améliore l'homogénéité du conditionnement. Cependant, nous montrerons plus loin qu'il est nécessaire de tenir compte des conditions particulières de remontées capillaires de la solution saline dans le papier filtre. La distance séparant la surface du liquide de la partie supérieure du papier filtre joue, apparemment un rôle important.

Il ne semble pas y avoir à l'intérieur des cuves de gradient vertical d'humidité. Les variations d'humidité relative, dues à un mauvais conditionnement hygrométrique, augmentent quand la distance de la goutte au niveau du liquide conditionnant croît. Dans ce cas, l'humidité relative maximale est obtenue au voisinage de la solution. Elle est égale à l'humidité imposée par cette dernière.

Chapitre B

COMPORTEMENT DE PARTICULES HYGROSCOPIQUES

Rapports de grossissement de gouttes de solution saline

Durée de mise en équilibre hygrométrique d'une goutte

Recherche d'une interprétation théorique des phénomènes de grossissement

Comportement de particules hygroscopiques au voisinage de 100% d'humidité relative

bre d'une goutte placée à 100% d'humidité relative.

En raison de son importance, le problème du comportement de noyaux hygroscopiques placés à 100% d'humidité relative, fera l'objet d'un exposé particulier où seront comparés les résultats expérimentaux avec ceux que la théorie permet de prévoir.

RAPPORTS DE GROSSISSEMENT DE GOUTTES DE SOLUTION SALINE

VALEURS THEORIQUES

Pour qu'une goutte d'eau pure soit en équilibre, la pression partielle de vapeur d'eau environnante p doit être égale à (Lord KELVIN) :

$$p = p_o \exp\left(\frac{2\sigma M}{\rho RTr}\right)$$

où p_o représente la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T, σ la tension superficielle de l'eau, M sa masse molaire, ρ sa densité, R la constante des gaz parfaits et r le rayon de la goutte.

Dans le cas où la goutte est constituée d'une solution saline suffisamment étendue pour que la loi de Raoult soit applicable, la présence du sel dissous entraîne une diminution de la pression de vapeur p telle que :

$$p = p_o \left[\exp\left(\frac{2\sigma M}{\rho RTr}\right) - \frac{1\,000\, m\, c}{4/3\pi r^3 \rho' M'} \right]$$

où m désigne la masse de sel dissous, M' sa masse molaire, ρ' la densité de la solution et c un coefficient tenant compte de la dissociation ionique du sel. Cette expression permet de calculer, pour un noyau salin de masse donnée, le rayon d'équilibre de la goutte en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant.

Pour des gouttes de solution saline de plusieurs dizaines de microns, comme celles que nous avons utilisées, l'influence de la courbure est négligeable. Lorsque l'équilibre est atteint à une humidité relative h, la concentration de la solution constituant la goutte doit être égale à celle de la solution donnant cette même humidité. Le rapport K des diamètres d'équilibre d'une goutte placée à une humidité relative h et à 84%, retenue comme humidité relative de référence, doit donc être égal à :

$$K = \frac{D(h)}{D(84)} = \sqrt[3]{\frac{C(84)}{C(h)}}$$

en désignant par C(84) et C(h) les concentrations en volume (exprimées en grammes de sel anhydre par 1 000 cc. de solution), des solutions donnant les humidités h et 84%.

Les tableaux 13, 14 et 15 permettent de calculer les rapports théoriques de grossissement de gouttes de NaCl, LiCl et $MgCl_2$ à partir d'une humidité relative de référence. Les tableaux 18, 19 et 20 donnent respectivement, pour ces trois sels, les valeurs des normalités des solutions en fonction de l'humidité relative, ainsi que les valeurs des rapports de grossissement K en prenant comme humidité de référence 84 et 98%. Ces humidités ont été arbitrairement choisies pour effectuer l'étalonnage

h%	D(h)/D(84)	D(h)/D(98)	h%	D(h)/D(84)	D(h)/D(98)
99	2,356	1,258	86	1,036	0,553
98	1,873	1	85	1,018	0,543
97	1,639	0,875	84	1	0,534
96	1,496	0,799	83	0,985	0,526
95	1,391	0,742	82	0,970	0,518
94	1,316	0,702	81	0,957	0,511
93	1,257	0,671	80	0,945	0,505
92	1,207	0,644	79	0,934	0,498
91	1,167	0,623	78	0,923	0,493
90	1,132	0,604	77	0,913	0,488
89	1,103	0,588	76	0,904	0,483
88	1,078	0,575	75	0,895	0,478
87	1,056	0,564			

Tableau 18 : Na Cl

99	2,113	1,237	69	0,872	0,510
98	1,709	1	68	0,865	0,507
97	1,509	0,886	67	0,860	0,503
96	1,392	0,815	66	0,855	0,500
95	1,312	0,767	65	0,850	0,497
94	1,250	0,731	64	0,845	0,494
93	1,202	0,704	63	0,840	0,492
92	1,166	0,683	62	0,836	0,489
91	1,135	0,664	61	0,832	0,487
90	1,108	0,649	60	0,828	0,484
89	1,085	0,635	59	0,823	0,481
88	1,065	0,623	58	0,818	0,479
87	1,045	0,612	57	0,814	0,476
86	1,029	0,602	56	0,810	0,474
85	1,013	0,593	55	0,806	0,471
84	1	0,585	54	0,802	0,469
83	0,987	0,578	53	0,798	0,467
82	0,976	0,571	52	0,794	0,465
81	0,964	0,564	51	0,791	0,463
80	0,953	0,558	50	0,788	0,461
79	0,944	0,552	49	0,784	0,459
78	0,935	0,548	48	0,781	0,457
77	0,926	0,543	47	0,778	0,455
76	0,920	0,538	46	0,774	0,453
75	0,911	0,533	45	0,771	0,451
74	0,904	0,529	44	0,768	0,449
73	0,897	0,525	43	0,765	0,447
72	0,890	0,521	42	0,762	0,446
71	0,883	0,517	41	0,759	0,444
70	0,877	0,514	40	0,756	0,442

Tableau 20 : $MgCl_2$

h%	D(h)/D(84)	D(h)/D(98)	h%	D(h)/D(84)	D(h)/D(98)
99	2,09	1,233	54	0,788	0,464
98	1,699	1	53	0,784	0,461
97	1,522	0,896	52	0,779	0,458
96	1,413	0,832	51	0,774	0,455
95	1,341	0,789	50	0,770	0,453
94	1,282	0,754	49	0,766	0,450
93	1,237	0,728	48	0,762	0,448
92	1,196	0,704	47	0,758	0,446
91	1,162	0,684	46	0,754	0,444
90	1,131	0,666	45	0,750	0,441
89	1,101	0,648	44	0,747	0,439
88	1,075	0,633	43	0,743	0,437
87	1,052	0,619	42	0,740	0,435
86	1,032	0,607	41	0,736	0,433
85	1,016	0,598	40	0,733	0,431
84	1	0,588	39	0,730	0,429
83	0,986	0,580	38	0,727	0,427
82	0,973	0,572	37	0,723	0,425
81	0,959	0,564	36	0,721	0,424
80	0,947	0,558	35	0,718	0,422
79	0,936	0,551	34	0,714	0,420
78	0,926	0,545	33	0,711	0,418
77	0,919	0,541	32	0,708	0,416
76	0,912	0,537	31	0,705	0,414
75	0,906	0,533	30	0,702	0,413
74	0,898	0,528	29	0,698	0,410
73	0,891	0,524	28	0,694	0,408
72	0,884	0,520	27	0,690	0,406
71	0,877	0,516	26	0,686	0,404
70	0,870	0,512	25	0,683	0,402
69	0,864	0,508	24	0,679	0,399
68	0,857	0,504	23	0,675	0,397
67	0,851	0,500	22	0,671	0,395
66	0,845	0,497	21	0,667	0,392
65	0,838	0,493	20	0,664	0,390
64	0,832	0,489	19	0,660	0,388
63	0,827	0,487	18	0,655	0,385
62	0,821	0,483	17	0,651	0,383
61	0,817	0,480	16	0,646	0,380
60	0,813	0,478	15	0,641	0,377
59	0,808	0,475	14	0,636	0,374
58	0,803	0,473	13	0,631	0,371
57	0,800	0,471	12	0,625	0,368
56	0,796	0,469	11	0,618	0,364
55	0,792	0,466			

Tableau 19 : Li Cl

des gouttes, au cours de nos expériences. Notons cependant que 84% correspond à une solution de concentration nettement plus faible que la saturation. Nous verrons par ailleurs que le temps de mise en équilibre hygrométrique des gouttes à cette humidité est court (de l'ordre de 1 à 10 minutes), ce qui permet un étalonnage rapide des gouttes. L'humidité de référence a parfois été prise égale à 98%. Le diamètre d'équilibre à cette humidité étant plus grand qu'à 84%, l'erreur relative sur la mesure du diamètre est donc plus petite. Cette humidité présente, par contre, l'inconvénient de nécessiter une très longue durée de mise en équilibre (de l'ordre de 2 à 6 heures).

Il est à remarquer que les rapports de grossissement sont sensiblement les mêmes pour ces trois sels. L'hygroscopicité du sel semble donc jouer un rôle secondaire.

VALEURS EXPERIMENTALES

Le support du fil a été rendu indépendant du couvercle afin de permettre d'utiliser une même goutte pour des mesures à différentes humidités, la face inférieure du couvercle étant tapissée de papier filtre. Le support est constitué par une plaque de plexiglass de 2 mm d'épaisseur et de 10 mm sur 5 mm de côtés, percée d'un trou central de 4 mm de diamètre. Cette plaque comprend à ses extrémités deux petites cales de 2 mm d'épaisseur qui, enduites de graisse à vide permettent de coller le support sur les couvercles des cuves.

Le fil tendu sur la face supérieure du support se trouve ainsi à 2 mm du couvercle et de la bande de papier filtre, trempant dans la solution. Cette bande de papier filtre, d'une largeur égale à la distance séparant les deux cales du support est percée d'un trou de 3 mm de diamètre qui rend possible l'observation de la goutte au microscope. Les cuves de verre de 25 mm de diamètre et de 25 mm de hauteur sont fermées à l'aide de couvercles en verre, de la graisse à vide assure l'étanchéité de l'ensemble.

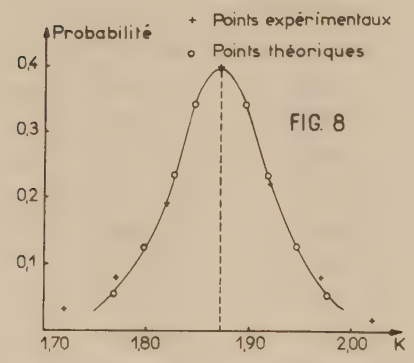


FIG. 8

Il semble inutile de rapporter ici l'ensemble des rapports de grossissement qui ont été obtenus au cours de plusieurs centaines d'expériences. Nous ne donnerons que les valeurs moyennes, les écarts moyens, l'erreur absolue sur h déduite du rapport théorique.

Les résultats de 64 mesures effectuées à h = 98% permettent de tracer la courbe 8 représentant les valeurs des rapports de grossissement obtenues en fonction du nombre de mesures correspondantes. On constate que cette courbe a l'allure d'une courbe de dispersion de Gauss dont le maximum très accentué est situé au voisinage de la valeur théorique du rapport de grossissement.

La confrontation des valeurs expérimentales du tableau 21 avec les valeurs théoriques du tableau 18 montre que l'accord est bon si l'on tient compte du fait que les diamètres sont mesurés avec une précision de 1 à 2%.

h%	K	Δ K	Δ h%
86	1,03	0	0
88	1,08	0,01	0,5
90	1,13	0,01	0,3
92	1,20	0,004	0,1
94	1,31	0,01	0,2
96	1,48	0,02	0,2
98	1,87	0,03	0,1
99	2,35	0,05	0,1

Tableau 21

CONCLUSIONS

Ces résultats prouvent que, compte tenu des précautions indiquées au chapitre précédent, l'humidité relative réellement atteinte dans les cuves correspond à la valeur théorique que la solution conditionnante doit imposer.

Ils montrent, de plus, que le fil servant de support aux gouttes n'apporte aucune perturbation appréciable à leur équilibre final. Ce résultat extrêmement important valide l'ensemble des expériences faites à l'aide de cette technique.

La technique des gouttes préalablement étalonnées permet d'atteindre une précision remarquable pour la détermination des humidités relatives. Elle serait utilisable pour déterminer les courbes de solubilité de sels dont on ne dispose qu'en très faibles quantités. De plus, les mêmes études pourraient être effectuées avec d'autres solvants que l'eau.

DUREE DE MISE EN EQUILIBRE HYGROMETRIQUE D'UNE GOUTTE

Les nombreuses expériences qui vont être décrites ont pour but de déterminer les temps nécessaires à la mise en équilibre hygrométrique de gouttes placées à des humidités différentes. Ces temps doivent dépendre de plusieurs paramètres : température, masse du noyau salin, différence entre l'humidité relative de l'air ambiant et l'humidité de la solution constituant la goutte. Cependant l'expérience montre que le dispositif de conditionnement joue un rôle très important. La vitesse de grossissement mesurée alors est dûe à la superposition de deux phénomènes : le grossissement de la goutte elle-même et l'établissement de l'équilibre hygrométrique de la cuve d'observation.

Nous avons donc fait varier les conditions expérimentales jusqu'à ce que la mise en équilibre de la goutte corresponde à des temps les plus courts possibles. Du fait qu'aux basses humidités les vitesses de grossissement sont relativement grandes quel que soit le dispositif expérimental utilisé, nous avons principalement travaillé à des humidités élevées (de l'ordre de 98%) afin de mieux mettre en évidence le rôle éventuellement joué par l'appareillage. Pour toutes ces expériences, le conditionnement hygrométrique est assuré par des solutions à concentration constante. Les cuves, tapissées intérieurement de papier filtre, sont maintenues dans un laboratoire isotherme. L'expérience consiste à placer dans une cuve contenant de la potasse caustique, la goutte (généralement de NaCl) fixée sur un fil d'araignée. Après s'être assuré que la goutte a bien donné par dessication un cristal, ce dernier est rapidement placé dans une cuve conditionnée à une humidité déterminée. Des mesures de diamètre sont alors faites à des intervalles de temps réguliers, jusqu'à stabilisation du diamètre.

Toutes les gouttes sont préalablement étalonnées à h = 84%. Cette précaution permet de vérifier que la goutte a bien atteint son diamètre d'équilibre théorique. De plus, il est ainsi possible de déterminer à chaque instant l'humidité relative de la solution constituant la goutte (cette humidité étant déduite du rapport K de grossissement de la goutte). Ceci permet de tracer les courbes de grossissement en humidités atteintes par la goutte en fonction du temps. Nous avons généralement adopté cette représentation graphique du fait que l'écart d'humidité entre la goutte et le milieu ambiant nous semble dans certains cas, plus significatif du phénomène de grossissement que la connaissance du diamètre lui-même.

Aux humidités relatives élevées, le diamètre d'équilibre est atteint après des durées de conditionnement très variables suivant les expériences. Aussi les

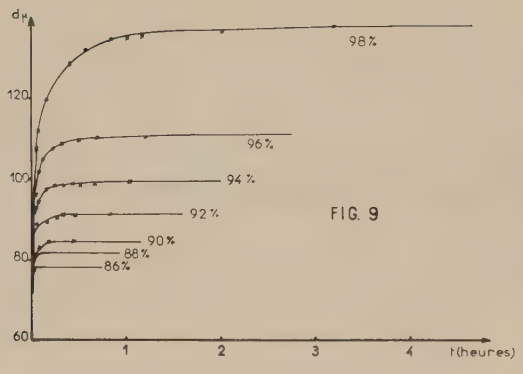


FIG. 9

résultats d'ensemble sont-ils groupés sous forme de tableaux donnant les temps au bout desquels la goutte a atteint un diamètre correspondant à 90 et 95% de son diamètre d'équilibre théorique, ce diamètre étant peu différent de la valeur expérimentale. Ces tableaux comprennent en outre, l'indication du diamètre de la goutte en microns à 84% d'humidité relative. Les temps sont toujours indiqués en minutes.

1°) Cuves de verre

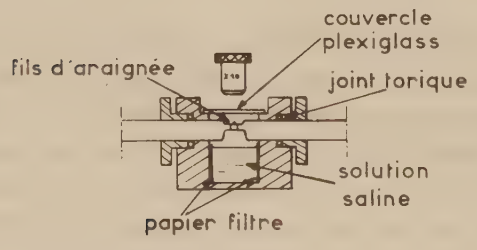
Le dispositif expérimental est identique à celui utilisé pour la mesure des rapports de grossissement. La figure 9 représente des courbes de grossissement d'une même goutte à différentes humidités. Le tableau 22 rapporte les résultats obtenus avec cet appareillage.

h%	90% du diamètre	95% du diamètre	h%	90% du diamètre	95% du diamètre
84	inférieur à 1 mn	inférieur à 1 mn	92	1 mn	1 à 2 mn
86	1	1 à 2	94	1 à 2	3 à 6
88	1	1 à 2	96	2 à 4	5 à 10
90	1	1 à 2	98	15 à 56	30 à 120

Tableau 22

2°) Cuves "multiples"

L'ouverture de la cuve à humidité relative conditionnée, pour permettre la fixation du support de la goutte, peut créer une perturbation hygrométrique importante et être responsable de la lenteur du grossissement des gouttes. Pour éliminer cette perturbation nous avons construit un autre dispositif expérimental.



Une tige cylindrique en plexiglass de 10 mm de diamètre est percée d'un trou de 4 mm de diamètre. Le fil est tendu au dessus de ce trou. La tige peut coulisser à frottement doux dans un bloc de plexiglass percé d'un trou de 20 mm de diamètre et servant de cuve de conditionnement. Au moins trois de ces cuves peuvent être enfilées ensemble sur une même tige. Des couvercles assurent leur fermeture supérieure. Le coulissement de la tige et l'étanchéité des cuves sont assurés par de la vaseline ou de la graisse à vide. Pour faire une distinction entre les cuves en verre et celles-ci, nous les appellerons des "cuves multiples".

Il est donc possible par simple déplacement de la tige de faire passer la goutte ou le cristal d'une humidité à une autre, sans passer dans l'air ambiant et sans ouvrir les cuves. Leur conditionnement avec du papier filtre peut ainsi être réalisé plusieurs heures avant l'introduction du cristal.

De nombreuses mesures ont été faites avec un même cristal porté à différentes humidités. Le tableau 23 indique les temps extrêmes au bout desquels les 90 et 95% du diamètre d'équilibre ont été atteints.

h%	90% du diamètre	95% du diamètre	h%	90% du diamètre	95% du diamètre
86	1 à 3	1 à 8	96	5 à 49	12 à 120
88	1 à 2	5 à 6	98	13 à 110	42 à 160
90	1 à 2	1 à 2	99	83 à 150	120 à 170
94	1 à 15	1 à 27			

Tableau 23

Dans le tableau 24 sont indiqués les temps (en minutes) de conditionnement de gouttes différentes. Il est caractéristique des résultats obtenus. On constate en effet, à partir de 94% d'humidité, la séparation des résultats expérimentaux en deux groupes : de longues et de courtes durées de conditionnement, les gouttes étant cependant placées dans des conditions expérimentales apparemment identiques.

h%	90% du diamètre	95% du diamètre	h%	90% du diamètre	95% du diamètre
86	1	1	96	27	70
	1	1		35	74
	3	8		49	119
88	2	5		13	26
	1	5		7	19
	1	6		5	14
90	1	1		3	11
	1	2	98	60	180
	1	1		90	180
94	7	20		11	27
	8	27		7	16
	14	26		17	44
	15	27			
	3	6			
	5	9			

Tableau 24

3°) Conditions de dessication

Nous avons tout d'abord voulu nous rendre compte de l'influence de la durée de dessication du cristal ainsi que du nombre de dessications que la goutte a pu subir. Pour celà, deux gouttes de NaCl fixées à un même fil ont été soumises à 5 séries de mesures de grossissement, chaque fois précédées de conditions différentes de dessication. Une première expérience est faite dans les conditions habituelles avec les cuves multiples : c'est à dire que les gouttes sont placées durant environ 5 minutes dans une cuve contenant de la potasse caustique, les cristaux sont ensuite introduits dans la cuve à 98% d'humidité. Une deuxième expérience est faite à 98% après avoir fait subir aux gouttes 20 dessications successives, chacune de l'ordre de 5 minutes. Avant une troisième mesure, les cristaux sont restés durant 40 heures à la potasse. Avant la quatrième expérience, les gouttes ont subi 10 nouvelles dessications successives suivies d'un séjour de 104 heures au-dessus de la potasse. Enfin, une dernière mesure est faite dans les conditions habituelles, comme pour la première expérience. Le tableau 25 rapporte les temps mis par les deux gouttes pour atteindre les 90 et 95% de diamètre d'équilibre qui sont respectivement de 36 et de 58 microns à h = 84%.

Conditions de l'expérience	D 84%	90% du diamètre	95% du diamètre
normale	36	59 mn	108 mn
	58	72	130
20 passages	36	86	130
à KOH	58	100	160
40 heures	36	90	130
à KOH	58	120	180
10 passages et	36	86	118
104 h à KOH	58	108	160
normale	36	86	125
	58	118	170

Tableau 25

D'après ces résultats, il ne semble pas y avoir une influence des conditions de dessication. Une augmentation de la durée de mise en équilibre se produit dès la 2ème expérience, cette durée reste ensuite stationnaire.

4°) Forme des supports des fils

Pour les expériences faites avec les cuves de verre, le fil portant la goutte est tendu au-dessus d'un trou de 4 mm de diamètre percé dans un support de plexiglass. Il était légitime de se demander si ce support de par sa forme, ne risquait pas de gêner les échanges de vapeur d'eau entre la goutte et l'atmosphère de la cuve. Nous avons éloigné davantage la goutte de l'obstacle présenté par le support. Pour celà, les dimensions du modèle précédent ont

été modifiées de telle sorte que le trou percé dans la plaque de plexiglass a un diamètre de 10 mm.

Le tableau 26 rapporte les résultats de mesures faites avec les deux modèles de support dans les mêmes conditions expérimentales et montre qu'il ne semble y avoir aucune influence de la forme du support.

Avec les cuves multiples, le fil portant la goutte est tendu au-dessus d'un trou percé dans la tige, ayant 4 mm de diamètre et sensiblement 8 mm de hauteur. Les échanges de vapeur d'eau entre la goutte et l'atmosphère de la cuve pouvant là aussi être gênés par l'obstacle présenté par la tige, le diamètre du trou est porté à 6 mm et l'épaisseur de la tige est diminuée à cet endroit jusqu'à 4 ou 5 mm. Des mesures comparatives ont été faites les unes avec l'ancien modèle, les autres avec les tiges modifiées.

Les résultats rapportés correspondent, pour le premier modèle de tige à 3 gouttes fixées au même fil, pour le second modèle à 4 gouttes fixées aussi sur le même fil.

Conditions de l'expérience	D 84%	90% du diamètre	95% du diamètre
Cuves de verre : support avec trou de 4 mm	42	6	10
	86	10	18
Cuves de verre : support avec trou de 10 mm	46	6	13
	57	8	17
Cuves multiples : tige avec trou de 4 mm	11	15	28
	39	13	22
	61	20	40
Cuves multiples : tige avec trou de 6 mm	20	9	19
	47	13	37
	53	12	46
	56	15	42

Tableau 26

Les résultats du tableau 26 ne font pas apparaître d'influence sensible de la forme de la tige. Il faut signaler que les durées de conditionnement qui figurent dans ce tableau et qui correspondent au premier modèle de tige, sont parmi les plus courtes que nous ayons obtenues avec les cuves multiples. Aussi ces valeurs serviront-elles par la suite, de référence pour ce modèle de cuve.

5°) Perturbation apportée par l'air entraîné par la tige.

Les cuves multiples ont été réalisées pour éviter la perturbation hygrométrique qu'entraîne l'ouverture des cuves de verre. Or les durées de mise en équi-

libre avec ces cuves sont toujours un peu plus longues que celles obtenues avec les cuves de verre. Une explication de ce phénomène pouvait être que la tige entraîne un volume non négligeable d'air à très basse humidité, lors de son passage de la cuve contenant la potasse, dans la cuve à 98%. Le volume d'air de la cuve est de l'ordre de 4,7 cm3 et celui du trou du premier modèle de tige est de 0,15 cm3. Le rapport de volume est environ 1/30, la perturbation hygrométrique ainsi apportée n'est donc pas négligeable. Mais surtout, le mélange de cet air à basse humidité peut être ralenti par la forme même de la tige, alors que la goutte est justement placée dans cette zone perturbée. Le volume d'air entraîné est diminué en utilisant une tige de laiton de 6 mm de diamètre, percée d'un trou de 3,5 mm de diamètre. Le rapport du volume d'air entraîné au volume d'air de la cuve, est environ de 1/200.

Conditions de l'expérience	D 84%	90% du diamètre	95% du diamètre
Tige en laiton			
diamètre du trou :	79	19	30
3,5 mm	79	22	31
Tige en plexiglass :			
3 cuves à 98%			
20 secondes dans chaque cuve	70	49	59
1 minute dans chaque cuve	70	53	71
3 minutes dans chaque cuve	70	39	54
Directement de KOH à 98%	70	43	50

Tableau 27

Les résultats (tableau 27) de deux séries de mesures faites avec une même goutte montrent que les durées de conditionnement sont toujours du même ordre.

La série d'expériences suivantes a pour but d'éviter l'introduction dans la cuve d'observation d'un volume d'air à basse humidité. Trois cuves conditionnées à 98% sont placées à la suite les unes des autres sur une tige de plexiglass percée d'un trou de 6 mm de diamètre. Une première mesure est faite en faisant passer le cristal de la cuve contenant la potasse dans la dernière des trois cuves à 98%. La goutte est laissée 20 secondes dans chacune des deux cuves intermédiaires, la tige étant tournée plusieurs fois, suivant son axe, de manière à provoquer un brassage de l'air qui se trouve au voisinage de la goutte. Une deuxième expérience est faite de la même manière mais en tournant la tige durant une minute dans chacune des cuves intermédiaires. Pour la troisième expérience, la tige est tournée pendant trois minutes dans chaque cuve intermédiaire. Une dernière expérience est faite normalement en faisant passer le cristal directement dans la cuve d'observation.

Le tableau 27 donne les résultats de ces expériences et montre que le passage dans les cuves intermédiaires n'accélère pas, semble-t'il, la mise en équilibre de la goutte.

6°) Influence de la pression de l'air à l'intérieur des cuves

Dans toutes les expériences effectuées, la pression partielle de l'air est la pression atmosphérique. Sans modifier l'équilibre final, la présence d'air sous cette pression peut ralentir son établissement. Pour étudier l'influence d'une diminution de la pression de l'air nous avons adapté à une cuve multiple une tubulure latérale reliée à une trompe à eau.

Deux séries de mesures ont été faites : pour la première le vide a été fait deux heures avant l'introduction du cristal dans la cuve d'observation, pour la seconde, le vide a été fait au moment où le cristal était introduit.

Ces deux expériences donnent des durées de conditionnement très grandes puisqu'une goutte, de 89 microns à 84% atteint les 90% de son diamètre d'équilibre au bout de 100 minutes environ dans les deux cas. Le nombre d'observations est cependant insuffisant pour permettre d'en déduire une conclusion.

7°) Présence de produits à base de silicones

Certaines cuves de verre utilisées pour d'autres expériences, ont contenu des huiles de silicones. Or, nous n'avons pas pris de précautions spéciales pour leur nettoyage. De plus, la tige des cuves multiples est enduite de graisse aux silicones pour faciliter son coulissement. Ces produits ont une tension superficielle très faible et risquent en formant un film superficiel très mince sur le liquide conditionnant de ralentir ou même d'empêcher les échanges entre la solution et l'atmosphère de la cuve.

Quelques cuves de verre ont donc été lavées soigneusement au tétrachlorure de carbone (excellent solvant des huiles de silicone). Les durées de conditionnement sont comparables à celles obtenues sans prendre ces précautions (Tableau 28)

Conditions de l'expérience	D 84%	90% du diamètre	95% du diamètre
Cuves de verre			
Diamètre du trou	44	19	100
du support : 4 mm	17	12	25

Tableau 28

8°) Influence du diamètre du fil

L'égalité des rapports expérimentaux et théoriques de grossissement d'une goutte permet de penser que le fil servant de support aux gouttes n'apporte aucune perturbation à leur équilibre hygrométrique final. Mais il n'est pas certain que sa présence ne ralentisse pas l'établissement de cet équilibre, car la surface de la goutte se raccorde presque tangentiellement au fil et présente à cet endroit

une courbure négative, susceptible d'abaisser notablement sa pression de vapeur. Nous avons voulu essayer de modifier la courbure de la surface de raccordement de la goutte avec le fil en modifiant l'état de surface de ce dernier. Pour celà, le fil d'araignée est trempé, avant la fixation des gouttes, dans de l'huile de silicone de viscosité 0,65 ctk. Cette opération est délicate. On y parvient cependant en prenant la précaution d'introduire et de ressortir le fil perpendiculairement à la surface de l'huile.

Des mesures comparatives sont faites en plaçant, l'un à côté de l'autre sur le même support, un fil ainsi traité et un fil normal. Les mesures des diamètres des différentes gouttes placées sur les deux fils sont faites simultanément. Nous avons utilisé pour ces expériences les cuves multiples. Les temps sont particulièrement longs. D'autres expériences ont été faites en utilisant des fils de plexiglass obtenus par dissolution de plexiglass dans de l'aniline. Il est possible d'obtenir ainsi des fils de diamètres différents. Nous en avons choisi, de l'ordre de 3 microns de diamètre, donc notablement plus gros que ceux utilisés habituellement. Ces expériences faites dans des cuves de verre donnent des durées normales.

Conditions de l'expérience	D 84%	90% du diamètre	95% du diamètre
Cuves multiples			
Fil siliconé	59	120	180
	60	140	180
Fil normal	47	74	150
	54	150	200
Cuves de verre			
Fil en plexiglass	49	12	21
	99	18	36

Tableau 29

9°) Influence de la nature chimique des cristaux utilisés

La condensation de la vapeur d'eau libère une grande quantité de chaleur. Elle est à 0°C de 606 calories par gramme de vapeur condensée. L'élévation de la température de la goutte qui en résulte a pour effet de ralentir la condensation. La dissolution du sel, qui peut être exothermique ou endothermique, peut retarder ou accélérer l'établissement de l'équilibre. Le calcul montre que l'effet relatif de dissolution du sel par rapport à celui de la condensation de vapeur d'eau, pour passer du cristal à une solution ayant une humidité relative égale à 98%, est sensiblement de : - 1/1 000 pour NaCl, + 1/1 000 pour $MgCl_2$, + 1/100 pour LiCl.

Nous avons vérifié expérimentalement que l'influence de la nature chimique du sel dissous est négligeable. Le tableau 30 groupe les résultats obtenus pour différents sels. Pour l'étude du nitrate de potassium deux fils étaient tendus sur le même support, l'un portant deux cristaux de KNO_3, l'autre un cristal de NaCl.

Sels	D 84%	90% du diamètre	95% du diamètre
LiCl	40	9	16
$MgCl_2$	48	4	9
	65	6	14
	48	12	32
	65	16	30
KNO_3 même cuve		10	16
NaCl même cuve		10	23
		11	21
$Na_2S_2O_3$	63	10	18

Tableau 30

10°) Conditionnement dynamique

Pour tous les essais précédents, l'équilibre hygrométrique des cuves est atteint par voie "statique". C'est à dire que la solution conditionnante et, surtout, l'atmosphère de la cuve ne sont le siège d'aucune agitation forcée. Nous avons essayé de réaliser un conditionnement "dynamique" en plaçant la goutte dans un courant d'air d'humidité relative connue. L'humidification de l'air est assurée par barbotage, successivement dans trois flacons contenant une solution de NaCl donnant 98% d'humidité relative. Le débit d'air adopté est de l'ordre de 2 à 5 cm3 seconde. La cuve utilisée est en plexiglass et comprend un tube d'arrivée d'air incliné de telle manière que la goutte se trouve placée dans le courant d'air, un deuxième tube sert à son évacuation. Les gouttes sont comme toujours, étalonnées à h = 84%. De nombreuses expériences ont été faites en faisant varier le débit d'air et le nombre de flacons devant assurer le conditionnement hygrométrique du courant d'air. Certains flacons ont été remplis de coton hydrophile imprégné de solution, pour augmenter la surface d'échange solution-air. Il ressort des résultats obtenus que nous ne sommes jamais arrivés à obtenir un courant d'air d'humidité égale à 98%.

Les expériences dont nous rapportons les résultats sont faites avec ce dispositif, mais la cuve contient elle-même une solution de NaCl à h = 98%. Une première expérience est faite sans circulation d'air. Pour la deuxième expérience, l'air est envoyé dans la cuve, trois minutes après l'introduction du cristal. On constate alors que la goutte qui s'était formée diminue de diamètre. Si on arrête la circulation d'air, la goutte se remet à grossir normalement (fig. 10). Le temps de conditionnement que nous donnons pour ces expériences sont comptés à partir de l'arrêt de la circulation d'air.

Ces expériences montrent qu'il est très difficile d'obtenir un courant d'air d'humidité relative déterminée. Nous avons déjà montré que le conditionnement hygrométrique d'un petit volume d'air restant en contact avec la solution conditionnante présente de nombreuses difficultés. Ce résultat n'est donc pas surprenant pour de l'air qui reste peu de temps en contact avec le liquide devant assurer son conditionnement. Nous poursuivons ces expériences en raison de l'intérêt que peut présenter cette méthode dynamique pour réaliser le conditionnement hygrométrique d'une enceinte de grand volume.

Conditions de l'expérience	D 84%	90% du diamètre	95% du diamètre
Expérience sans circulation	44	19	100
Circulation 1 mn	44	35	75
Circulation 3 mn	44	58	90

Tableau 31

11°) Etude de la mise en équilibre d'une goutte portée à une humidité plus basse

Jusqu'à présent les expériences réalisées consistent à porter un cristal à 98% d'humidité relative. La mise en équilibre de la goutte nécessite la condensation d'une masse importante de vapeur d'eau, entraînant une élévation de sa température. Si les échanges thermiques avec l'atmosphère qui entoure la goutte ne sont pas suffisamment rapides sa température est supérieure à celle du milieu ambiant. Cet écart de température peut retarder l'établissement de l'équilibre hygrométrique.

Si au lieu d'un cristal, on introduit dans la cuve à 98% une goutte en équilibre à une certaine humidité, la quantité de vapeur à condenseur est plus faible. Elle correspond à la dilution de la goutte, de la concentration initiale à celle qui correspond à h = 98%. L'élévation de température qui en résulte est donc plus faible qu'en partant d'un cristal. On devrait donc observer dans ce cas des durées de mise en équilibre plus courtes. Les cuves multiples se prêtent parfaitement à ce genre d'expérience. Nous avons fait des mesures de mise en équilibre d'une goutte préalablement conditionnée à 84 et 90% d'humidité et portée ensuite à h = 96%. D'autres mesures ont été faites en partant de gouttes en équilibre à 84, 90 et 96% portées à h = 98%. Les durées de conditionnement à ces deux humidités sont de l'ordre de grandeur de celles trouvées habituellement avec les cuves multiples en partant d'un cristal.

En effectuant l'expérience inverse, c'est à dire en portant une goutte préalablement conditionnée à 98 ou 96%, à une humidité plus basse, il est possible de mesurer la durée de mise en équilibre par évaporation. Les temps indiqués dans le tableau 33 correspondent à ceux mis par la goutte pour atteindre les 90 et 95% de son diamètre d'équilibre à l'humidité finale. La figure 11 montre le grossissement d'une goutte portée de 90 à 98% et son évaporation de 98 à 90%.

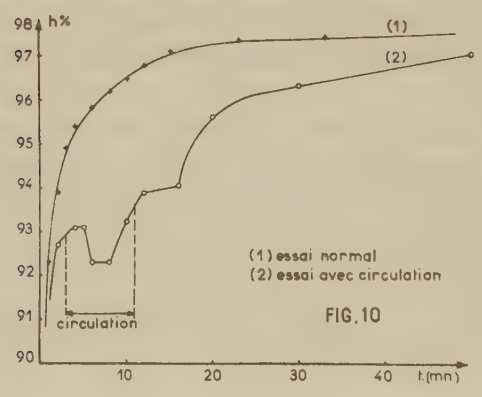


FIG.10

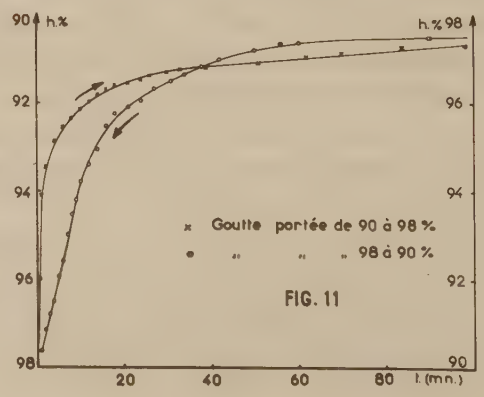


FIG. 11

Goutte portée de	D 84%	90% du diamètre	95% du diamètre
84% à 96%	32	3	14
90 à 96	63	5	12
84 à 98	32	50	120
90 à 98	63	92	très supérieur à 120
96 à 98	63	22	76

Tableau 32

Goutte portée de	D 84%	90% du diamètre	95% du diamètre
92% à 84%	32	1	1
96 à 84	32	1 à 2	2 à 3
98 à 84	32	5	8
96 à 90	63	5	9
98 à 90	63	14	25
98 à 96	63	18	34

Tableau 33

D'après ces résultats, une goutte préalablement en équilibre hygrométrique à 84 ou 90% met le même temps pour atteindre son diamètre d'équilibre à 96 et 98% qu'un cristal de sel porté directement à ces humidités. De même la durée de mise en équilibre à 84% d'une goutte préalablement conditionnée à 92, 96 et 98% est du même ordre de grandeur que pour un cristal directement porté à 84%. Il est possible de faire une remarque identique pour une humidité finale de 90 ou 96%. Il apparait donc que la durée de mise en équilibre d'une goutte à une certaine humidité relative est sensiblement la même, que cet équilibre soit atteint par condensation ou par évaporation.

12°) Influence de la présence de papier filtre et de la distance de la goutte au niveau du liquide

Nous avons cherché à mettre en évidence une influence éventuelle : du papier filtre ainsi que de la distance de la goutte au niveau du liquide. Une même goutte est soumise à une série d'expériences différentes dans les cuves de verre.

1ère expérience : la face inférieure du couvercle est tapissée de papier filtre trempant dans la solution.

2ème expérience : du papier filtre tapisse la face inférieure du couvercle, mais une deuxième bande de papier filtre est collée sur la face inférieure du support de la goutte. Cette dernière se trouve ainsi entre deux bandes de papier imprégné de solution et à 2 mm environ de chacune d'elles.

3ème expérience : tout le papier filtre est enlevé. La surface du liquide conditionnant est à 15 mm de la goutte.

4ème expérience : toujours sans papier filtre, la distance de la goutte à la surface du liquide est de 5 mm.

D'autres séries de mesures ont été faites avec la cuve permettant le déplacement vertical du support de la goutte (Voir page 49). La cuve est tapissée intérieurement de papier filtre à l'exception d'une zone verticale, sur la face d'observation, devant laquelle se déplace la goutte. Ces expériences ont pour but de nous assurer que les remontées d'origine capillaire s'effectuent normalement dans le papier filtre. Car jusqu'à présent, les cuves étaient tapissées de papier filtre préalablement imprégné de la solution, mais le niveau du liquide arrivait sensiblement à 10 mm du couvercle.

Des mesures ont été effectuées pour des distances différentes de la goutte à la surface du liquide, ou ce qui revient au même, du papier filtre à la surface du liquide.

Distance au liquide	D 84%	90% du diamètre	95% du diamètre
Cuves de verre			
Papier sous le couvercle	71	12	27
Papier sous le couvercle et sous le support	71	10	24
Sans papier filtre, liquide à 15 mm	71	73	150
Sans papier filtre, liquide à 5 mm	71	45	70
Cuves à déplacement vertical.			
à 0,75 mm du liquide	105	19	35
à 5 mm du liquide	105	26	75
à 11 mm du liquide	105	70	200

Tableau 34

L'examen du tableau 34 permet de tirer quelques conclusions :

- la distance de la goutte au liquide, en l'absence de papier filtre, joue un rôle important. Pour une augmentation de distance de l'ordre de 10 mm, les durées de conditionnement sont sensiblement doublées par rapport aux durées normales.

- la présence d'une deuxième bande de papier filtre sous le support de la goutte n'apporte pas de modifications notables.

- par contre, la hauteur de remontée du liquide dans le papier filtre semble influer beaucoup sur la durée de mise en équilibre de la goutte. Nous serons amenés, par la suite, à en tenir compte.

D'après ces résultats, une goutte préalablement en équilibre hygrométrique à 84 ou 90% met le même temps pour atteindre son diamètre d'équilibre à 96 et 98% qu'un cristal de sel porté directement à ces humidités. De même, la durée de mise en équilibre à 84% d'une goutte préalablement conditionnée à 92, 96 et 98% est du même ordre de grandeur que pour un cristal directement porté à 84%. Il est possible de faire une remarque identique pour une humidité finale de 90 ou 96%. Il apparait donc que la durée de mise en équilibre d'une goutte à une certaine humidité relative est sensiblement la même, que cet équilibre soit atteint par condensation ou par évaporation.

13°) Cuves à double paroi

En tenant compte du fait que la distance séparant le papier filtre du niveau supérieur du liquide joue un rôle dans la rapidité de mise en équilibre des gouttes, nous avons réalisé un nouveau modèle de cuve en plexiglass. Elle est à double paroi formées par deux tubes concentriques. Le couvercle de la cuve repose sur la paroi extérieure alors que le tube intérieur arrive à 4 mm de la face inférieure du couvercle. Il est ainsi possible de remplir la cuve périphérique de la solution conditionnante dont la surface est à 4 mm du couvercle. Dans la cuve centrale, le niveau du liquide arrive à 4 mm de la goutte. Ce modèle de cuve a été utilisé pour des mesures de durée de mise en équilibre de gouttes à différentes humidités. Les temps obtenus sont particulièrement courts, comme le montre le tableau 35, qui comprend en outre le temps nécessaire pour atteindre le diamètre théorique d'équilibre.

14°) Perturbation de l'atmosphère des cuves

Pour tenter de préciser le rôle respectif des durées de mise en équilibre de la cuve elle-même et de la goutte, nous avons fait les séries d'expériences suivantes. L'une a pour but de perturber l'atmosphère de la cuve d'observation par un apport d'air extérieur à humidité relative plus basse, l'autre par un apport d'air à humidité plus élevée , une enfin en créant une sursaturation dans l'atmosphère de la cuve.

Apport d'air à humidité plus basse :

On utilise une goutte de NaCl déjà en équilibre à 98% d'humidité relative. Le couvercle supportant la goutte est porté sur une deuxième cuve conditionnée à h = 98% mais qui est elle-même découverte depuis 1 à 6 minutes dans le laboratoire où l'humidité est de 72%. Le temps nécessaire au déplacement de la goutte et de son couvercle est de l'ordre de 3 secondes.

On constate, dans le cas où le couvercle n'est pas tapissé de papier filtre, une diminution du diamètre de la goutte qui reprend sa valeur d'équilibre au bout de quelques minutes. Si le couvercle est tapissé de papier filtre, la goutte ne varie pas de diamètre car elle reste sous l'influence de la solution qui imprègne le papier filtre.

Apport d'air plus humide

Un cristal, désséché à la potasse, est porté dans une cuve de verre conditionnée à h = 98%, ouverte depuis plusieurs heures dans une enceinte où

h%	D 84%	90% du diamètre	95% du diamètre	Diamètre d'équilibre
84	52	1	1	1 à 2
	80	1	1	1
88	52	1	1	1
	80	1	1	2 à 3
	93	1	1	2
90	33	1	1	1 à 2
	50	1	1	2
92	34	1	2 à 3	5 à 8
	52	1	1	6 à 8
	93	1	1 à 2	8 à 11
96	33	1 à 2	3	11 à 15
	33	1	1 à 2	5 à 6
98	21	6	40	160
	37	2 à 3	7	140
	48	5	14	170
	50	11	50	200
99	50	21	70	400
	52	25		400

Tableau 35

l'humidité relative est voisine de 100%. Une autre mesure de grossissement de la même goutte est ensuite faite dans les conditions habituelles.

Le tableau 36 montre que les durées nécessaires pour atteindre les 90% et 95% du diamètre d'équilibre sont du même ordre, que la cuve ait été perturbée par un apport d'air plus humide ou dans les conditions habituelles (apport d'air plus sec).

Conditions de l'expérience	D 84%	90% du diamètre	95% du diamètre
Essai normal	64	19	70
Cuve ouverte à 100%	64	17	150
Essai normal	48	5	12
Cuve ouverte à 100%	48	5	10

Tableau 36

Création d'une sursaturation

Les expériences sont faites à l'aide d'une cuve de plexiglass à double paroi (voir page 77) munie d'une tubulure latérale permettant d'effectuer une détente. Deux mesures de grossissement sont faites normalement (sans détente),

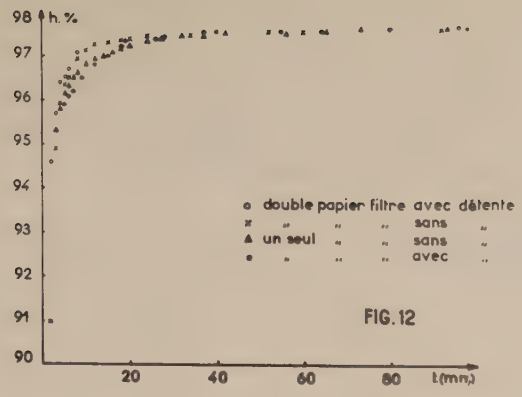


FIG. 12

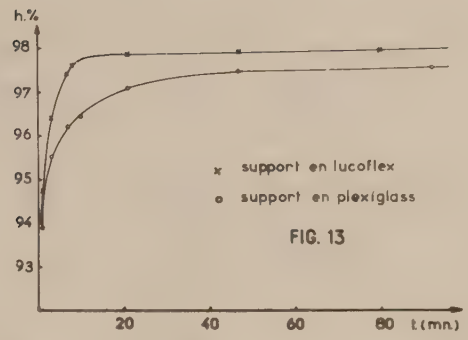


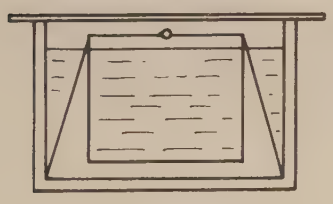
FIG. 13

pour la première mesure une bande de papier filtre tapisse la face inférieure du couvercle de la cuve, pour la deuxième mesure une deuxième bande de papier filtre est placée sous le support du fil. Enfin, une autre mesure est faite à l'aide de chacun des deux dispositifs de conditionnement précédents, mais une sursaturation est créée par détente dès l'introduction du cristal dans la cuve d'observation. La sursaturation est mise en évidence par l'apparition d'un brouillard qui disparait très rapidement. On est donc ainsi assuré que l'humidité régnant à l'intérieur de la cuve atteint h = 98% par valeurs décroissantes.

La figure 12 montre que les courbes de grossissement ainsi obtenues sont pratiquement identiques : que la cuve comprenne une ou deux bandes de papier filtre et que le cristal soit placé dans un air où règne une sursaturation momentanée ou non.

15°) Cuves en lucoflex

Nous avons construit des cuves parallélépipédiques de 10 mm de large, 25 mm de longueur et 25 mm de profondeur en lucoflex. Le fil supportant la goutte est placé sur un support également en lucoflex dont la base est immergée dans la solution conditionnante. Le niveau de cette dernière arrive sensiblement à 4 mm de la goutte qui est elle-même à 2 mm de la face inférieure du couvercle en verre tapissée de papier filtre. La goutte se trouve ainsi éloignée de tout obstacle et très près de la solution et du papier filtre.



Les résultats obtenus (tableau 37) montrent que le diamètre des gouttes influe sur leurs durées de mise en équilibre. On constate (fig. 14) pour des gouttes dont le diamètre d'équilibre est égal ou supérieur à 100 microns à h = 98% que les courbes expérimentales de grossissement diffèrent notablement des courbes théoriques calculées à partir de la formule proposée par BEST (1953).

CONCLUSIONS

Les premières expériences montrent que le conditionnement hygrométrique des cuves était relativement mal assuré. Le papier filtre n'est efficace que si les remontées d'origine capillaire s'effectuent normalement. Cette condition étant remplie, la vitesse d'établissement de l'équilibre hygrométrique de la cuve est au moins du même ordre que la vitesse de grossissement de la goutte. En effet, si la

h%	D 84%	90% du diamètre	95% du diamètre	Diamètre d'équilibre
84	28			35 s.
	77			2 mn
	87		30 s	2
	96		1 mn	3
	137	2 mn	2	6
	244	7	9	17
98	42	2	4	38
	65	6	12	55
	114	14	32	124
	201	64	102	supérieur à 500

Tableau 37

mise en équilibre de l'enceinte était plus lente que pour la goutte, dans le cas d'une sursaturation obtenue par détente adiabatique (14°) la goutte devrait grossir plus rapidement et même atteindre éventuellement un diamètre supérieur à la valeur théorique.

Il semble que la vitesse de grossissement atteinte normalement dans les cuves à double paroi (13°) soit limitée par l'obstacle présenté par le support du fil. Avec les cuves en lucoflex (15°) cet obstacle n'existant pas, les temps obtenus sont beaucoup plus courts. Pour nous en assurer, nous avons étudié, à l'aide de la cuve en lucoflex, la vitesse de grossissement d'une même goutte placée sur un fil tout d'abord tendu sur le support spécial en lucoflex, et tendu ensuite sur un support en plexiglass du type de ceux habituellement utilisés avec les cuves de verre. La figure 13 montre que le support du fil peut perturber notablement le phénomène de mise en équilibre de la goutte.

RECHERCHE D'UNE INTERPRETATION THEORIQUE

DES PHENOMENES DE GROSSISSEMENT

En atmosphère calme, le phénomène de grossissement ou d'évaporation d'une petite particule de substance volatile en présence de sa vapeur, est régi par les lois de la diffusion moléculaire et de la conductivité thermique du milieu. La relation générale se simplifie dans le cas où la pression de vapeur saturante p de la substance, est très petite par rapport à la pression totale P qui règne autour de la particule, et si la pression p devient nulle à une distance infinie. Ainsi LANGMUIR (1918) admet, pour une particule qui s'évapore, à température constante, que la variation de masse en fonction du temps est :

$$\frac{dm}{dt} = - \frac{4\pi M D}{RT} p. r \qquad (1)$$

A partir de cette relation, TOPLEY et WHYTLAW-GRAY (1927) déterminent expérimentalement la valeur du coefficient de diffusion D de la vapeur d'iode.

Pour la vitesse d'évaporation d'une goutte d'eau pure, TSUJI (1948) propose de tenir compte du fait qu'il n'y a pas saturation en vapeur d'eau à la surface de la goutte. YAMAMOTO et MIURA (1949) trouvent dans leurs expériences la confirmation de cette hypothèse, la relation étant alors :

$$\frac{dm}{dt} = - \frac{4\pi M D}{RT \left(1 + \frac{D}{Kr}\right)} (p_o - p) r \qquad (2)$$

HOWELL (1949) établit l'équation de grossissement d'une gouttelette nuageuse en présence d'une sursaturation constante. Certaines approximations sont nécessaires afin de permettre les calculs numériques. En particulier l'auteur se place dans le cas où la goutte a dépassé son rayon critique et néglige donc l'influence du sel dissous et du rayon de courbure de la surface.

BEST (1951) utilise une relation assez semblable pour déterminer le diamètre atteint par des gouttes en fonction de la durée de leur séjour dans le nuage. L'élévation de température de la goutte au cours de son grossissement est indépendant de son rayon pour des valeurs de celui-ci supérieures à quelques microns :

$$T = \frac{L D}{RTk} (Hp_o - p) \qquad (3)$$

L : chaleur latente d'évaporation de l'eau
D : coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air
R : constante des gaz parfaits
T : température absolue
k : conductivité thermique de l'air
100 H : humidité relative de l'air ambiant
p_o : pression de vapeur saturante de l'eau à la température T
p^o : pression de vapeur de la solution qui constitue la goutte

Etudiant théoriquement la structure granulométrique d'un brouillard de rayonnement, BEST (1953) admet dans le cas où l'élévation de température de la goutte peut être considérée comme faible, que la vitesse de grossissement, aux humidités inférieures à la saturation, est :

$$r\frac{dr}{dt} = A\,(H - h) \qquad (4)$$

$$A = \frac{M\ D\ k\ p_o}{RTk + LDh\ dp_o/dT} \qquad (5)$$

M : masse molaire de l'eau
h : humidité relative de la solution qui constitue la goutte

Partant de la relation (4), nous avons calculé les courbes théoriques de grossissement de gouttes formées sur des noyaux de NaCl de masses identiques à ceux des gouttes étudiées avec la cuve en lucoflex. L'humidité relative h de la goutte, qui intervient dans cette relation, varie au cours du grossissement puisqu'elle est fonction de r. Dans nos expériences h passe de 75% (humidité relative critique de NaCl) à 98% (humidité de l'air ambiant). Pour calculer t nous avons considéré de très faibles variations de rayon afin qu'il soit possible d'admettre que la valeur correspondante de h reste constante dans ces étroits domaines d'intégration. Le calcul de h s'effectue, pour chaque valeur de r, à l'aide du tableau 18 (pour NaCl).

La figure 14 montre que les temps calculés sont notablement plus longs que ceux fournis par l'expérience. Ce résultat ne semble pas devoir être imputable au dispositif expérimental. En effet, s'il est prouvé que le conditionnement hygrométrique des cuves peut, dans certains cas, retarder la mise en équilibre des gouttes, il est difficile de penser qu'il puisse accélérer le phénomène en l'absence de sursaturation. Il faut alors admettre que la relation (4) ne permet pas de calculer la vitesse réelle de grossissement d'une goutte.

Nous avons vu que cette équation est établie en supposant que l'élévation de température de la goutte est faible. Or ce n'est sans doute pas le cas pour nos expériences. La masse d'eau condensée par la goutte est importante du fait même que l'humidité relative ambiante H est élevée. L'élévation de température qui en résulte, ne doit pas influer sensiblement sur la valeur de l'humidité h de la goutte (déduite de son rapport de grossissement). En effet le terme dh/dT pour une solution sous-saturée est très faible (page 37). Par contre la pression de vapeur de la goutte augmente avec T ce qui devrait tendre à ralentir les échanges avec le milieu extérieur et non à les accélérer.

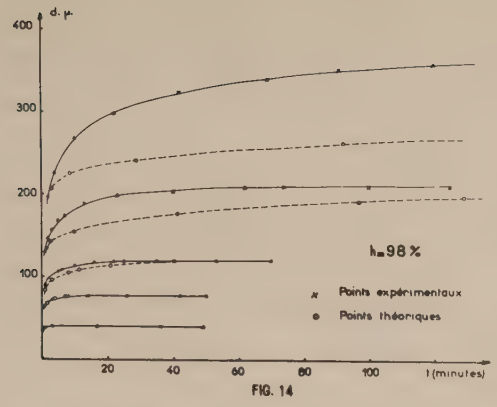


FIG. 14

On peut alors se demander si le processus de condensation est rigoureusement identique à celui de l'évaporation. Dans ce dernier cas, la particule qui s'évapore à une pression partielle de vapeur égale à celle du milieu extrêmement voisin. Dans le cas de la condensation, la goutte a une pression de vapeur d'eau initialement très différente de celle de l'air ambiant. La condensation a pour résultat d'abaisser la pression de vapeur d'eau de l'air à son voisinage immédiat, ce qui a peut-être pour effet de favoriser les échanges.

Il faut remarquer, enfin, que la relation (4) ne tient pas compte des charges électriques éventuellement portées par la goutte. Il est cependant prouvé (DUBOIS et BARNAUD - 1962) que le processus de condensation est accompagné d'apparition de charges électriques susceptibles de créer au voisinage de la goutte, des champs relativement importants.

Ainsi, le phénomène de grossissement d'une goutte apparait comme étant extrêmement complexe. Son interprétation théorique se heurte à de nombreuses difficultés que l'expérience peut difficilement lever.

COMPORTEMENT DE PARTICULES HYGROSCOPIQUES AU VOISINAGE DE 100% D'HUMIDITE RELATIVE

Certains auteurs admettent que l'humidité à l'intérieur d'un nuage ou d'un brouillard est voisine de la saturation, d'autres comme par exemple NEIBURGER et WURTELE (1949) ont trouvé que l'humidité peut être de l'ordre de 94 à 97% dans des brouillards naturels. Si l'humidité à l'intérieur des nuages ne dépasse jamais 100%, leurs structures granulométriques seraient dues à la mise en équilibre de pression de vapeur des gouttelettes formées sur les noyaux hygroscopiques. Cet important problème méritait une attention particulière. Nous l'avons abordé du double point de vue : théorique et expérimental. L'exposé théorique sera fait dans la troisième partie qui est consacrée à un essai d'interprétation théorique des structures granulométriques des brouillards formés artificiellement en laboratoire et des nuages naturels dans des zones perturbées. L'étude expérimentale a pour but de déterminer les durées de mise en équilibre, ainsi que les rapports de grossissement de gouttelettes de solutions salines, placées en laboratoire à 100% d'humidité relative. Les rapports théoriques de grossissement permettront de déterminer, pour chaque expérience, les humidités relatives maxima atteintes par les gouttes.

EXPERIENCES A 100% SANS SURSATURATION

Pour mettre en évidence une influence éventuelle de la nature chimique du noyau salin nous avons étudié différents sels. Deux séries d'expériences ont été faites, l'une dans un laboratoire ou la température est variable, l'autre dans un laboratoire isotherme.

1°) température variable : les gouttes de NaCl, $CaCl_2$ et d'eau de mer, préalablement étalonnées à h = 98% sont portées dans des cuves de verre contenant de l'eau distillée et tapissée de papier filtre.

Le tableau 38 donne la valeur du diamètre de la goutte à 98%, le diamètre maximum obtenu à 100%, le rapport maximum de grossissement, ainsi que l'humidité relative maximum atteinte par la goutte.

Les diamètres maxima ont été atteints respectivement pour ces trois gouttes entre 60 et 72 heures pour NaCl, 60 heures pour $CaCl_2$, 98 heures pour l'eau de mer.

Sels	D 98%	D maximum	Rapport maximum de grossissement	h% maximum
NaCl	135	329	2,44	99,86
$CaCl_2$	132	335	2,54	99,88
Eau de mer	103	243	2,36	99,85

Tableau 38

2°) Température constante : les gouttes de NaCl, $NaNO_3$, $MgSO_4$ et KI étalonnées à h = 98% sont placées à 100% d'humidité dans un laboratoire à température constante. Les diamètres à 98%, les diamètres maxima obtenus à 100%, les rapports de grossissement, ainsi que pour NaCl les humidités relatives maxima atteintes par les gouttes sont indiquées dans le tableau 39.

Sels	D 98%	D maximum	Rapport maximum de grossissement	h% maximum
NaCl	97	240	2,47	99,87
	123	302	2,44	99,86
$NaNO_3$	15	34	2,27	
	36	86	2,39	
	78	170	2,18	
$MgSO_4$	19	50	2,63	
	26	65	2,5	
	47	102	2,17	
KI	23	53	2,3	
	82	195	2,38	

Tableau 39

La courbe 15 représente les variations de diamètre des gouttes en fonction du temps. La diminution de diamètre des gouttes après 11,26 et 50 heures de conditionnement, suivant les expériences est difficile à expliquer. La température du laboratoire (23,5°C) constante pendant toute la durée des expériences, ne peut être cause de ce phénomène. Il faudrait admettre qu'il se produit un écoulement très lent, par le fil d'araignée, de la solution constituant les gouttes. Nous avons constaté en effet une instabilité de certaines gouttes qui ont totalement disparu sans laisser de résidu visible sur le fil. C'est le cas de la goutte de 15 microns ($NaNO_3$) de 19 et 26 microns ($MgSO_4$).

Remarque :

La température, l'humidité élevée ainsi que la présence de sels miné-

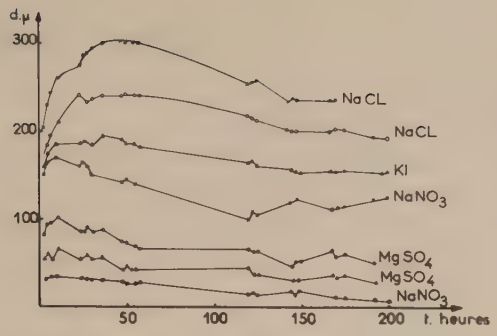


FIG.15

raux et organiques à l'état de traces facilitent parfois la prolifération de champignons microscopiques. Le mycélium forme un enchêvêtrement de filaments (figure 16 a) visibles sur la face inférieure du couvercle. Certains filaments atteignent parfois les gouttes et semblent s'en nourrir car les gouttes ainsi atteintes diminuent progressivement de diamètre. La figure 16 b montre un de ces filaments qui semble utiliser le fil d'araignée comme support.

Nous avons fait des expériences en utilisant les cuves à double paroi (série d'expériences n° 13). Les mesures sont faites à température constante. Les cuves contiennent de l'eau désionisée (résistivité = 20 Mégohms-cm à l'abri de l'air). Pour permettre d'étudier de petites gouttes avec une précision acceptable, nous avons procédé par microphotographie. Le tableau 40 rapporte l'ensemble des résultats. Précisons cependant que les gouttes de NaCl atteignent leur diamètre maximum au bout de 2 à 5 jours.

Figure 16 a

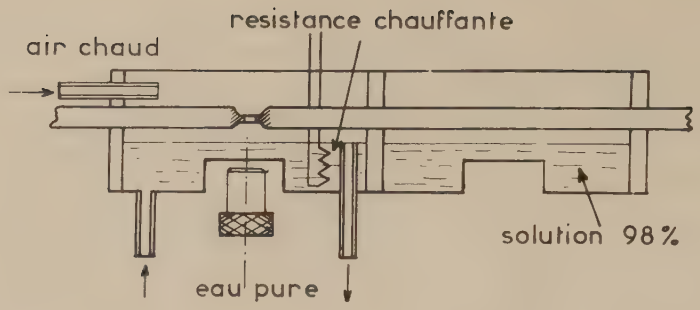
Figure 16 b

D 98%	D maximum	Rapport maximum de grossissement	h% maximum
4,9	28,8	5,88	99,99
5,8	31,5	5,43	99,98
15,8	113	7,15	99,99
46,9	256	5,46	99,98

Tableau 40

EXPERIENCES AVEC SURSATURATION

Les expériences précédentes montrent que les gouttes étudiées n'ont jamais atteint leur diamètre d'équilibre théorique à 100%. Ce résultat s'explique en admettant soit que le fil rapporte une perturbation à l'équilibre des gouttes au voisinage de 100%, soit que l'humidité à l'intérieur des cuves n'atteint jamais exactement la saturation. Nous avons essayé d'atteindre le diamètre théorique en créant dans l'atmosphère de la cuve une sursaturation momentanée.



Les condensations importantes qui se produisent alors sur les parois et principalement sur le couvercle nous ont conduits à utiliser une cuve particulière. Cette cuve est basée sur le même principe que les cuves multiples. Le fil supportant les gouttes est fixé sur une tige mobile qui permet de faire passer les gouttes directement d'une cuve d'étalonnage conditionnée à 98%, dans une autre cuve contenant de l'eau déminéralisée.

D 98%	D maximum	Rapport maximum de grossissement	h% maximum
0,6 ou 0,7	3,6	5 ou 6	supérieur à 100%
7	22	3,14	99,93
9	170	19	supérieur à 100%
9	182	20	"
9	190	21	"
11	22	2	99,75
17	54	3,18	99,93
22	48	2,18	99,80
81	267	3,30	99,94
105	208	1,98	99,74
105	420	4	99,97

Tableau 41

Afin d'être assuré que l'eau n'a pas dissous d'impuretés présentes dans la cuve, un dispositif de renouvellement de l'eau a été prévu. L'observation des gouttes s'effectue à l'aide d'un microscope inversé, à axe optique vertical, à travers le fond de la cuve. Le niveau de la solution conditionnante dans les deux cuves est tel que la face d'observation est recouverte d'une mince couche de liquide. La mesure des petites gouttes a été effectuée par microphotographie.

La sursaturation est produite soit en refroidissant la partie supérieure de la cuve à l'aide de neige carbonique et en chauffant légèrement l'eau avec une petite résistance immergée, soit en envoyant dans la cuve refroidie par la neige carbonique, un courant d'air chaud. Le tableau 41 donne les résultats ainsi obtenus. On constate que seules les petites gouttes atteignent des humidités au moins égales à 100%. Les autres gouttes ont des vitesses de grossissement beaucoup plus faibles qui ne sont pas sensiblement modifiées par une sursaturation momentanée.

CONCLUSIONS

Lorsque la sursaturation est importante, les fils se couvrent de petites gouttelettes qui peuvent entrer en coalescence entre elles et avec les gouttes observées, perturbant ainsi les mesures. Il est parfois difficile de distinguer les gouttes préalablement étalonnées des gouttes formées par coalescence. Cependant, malgré l'imprécision de la technique utilisée, il apparait que les petites gouttes grossissent beaucoup plus vite que les grosses et atteignent des rapports de grossissement beaucoup plus grands.

Il serait très important de déterminer les vitesses de grossissement de gouttes ayant quelques microns de diamètre. Malheureusement, l'appareillage que nous utilisons ne permettrait pas d'obtenir une précision suffisante, les erreurs expérimentales masqueraient le phénomène. Il faudrait augmenter le grossissement du microscope, donc diminuer la distance séparant la goutte de la lentille frontale de l'objectif. L'introduction de cet objectif dans la cuve d'observation présente le risque de voir des condensations liquides se produire sur la lentille frontale et rendre impossible toute observation; on rencontrerait aussi de nouvelles difficultés pour assurer l'homogénéité du conditionnement des cuves.

La projection à grande distance de l'image donnée par l'objectif du microscope ne semble pas susceptible de donner de meilleurs résultats. On se heurte alors au problème de la mesure précise et rapide d'une image dont l'éclairement est très faible.

Deuxième Partie

ETUDE COMPARATIVE DE LA STRUCTURE DES BROUILLARDS ARTIFICIELS ET NATURELS

A - Techniques expérimentales et présentation des résultats

B - Microstructure des brouillards artificiels

C - Microstructure des brouillards naturels

D - Conclusions

INTRODUCTION

Les résultats expérimentaux ne sont susceptibles de nous aider à mieux comprendre théoriquement le mécanisme de la condensation de la vapeur d'eau que dans la mesure où ils se rapportent au début de la formation d'un brouillard. En effet, son évolution ultérieure perturbe notablement cet état initial : par sédimentation et coalescences, soit encore par mélange de masses d'air de degrés d'évolution différents. L'évaporation des petites gouttes au profit des plus grosses ne doit pouvoir se produire, pour des gouttes formées sur des noyaux hygroscopiques, que si le brouillard est thermodynamiquement instable. Si le brouillard est stable, l'augmentation de pression de vapeur dûe à l'augmentation de courbure de la goutte est compensée par l'abaissement de pression de vapeur du au sel dissous. Il résulte de ces remarques que des prélèvements effectués sans précautions particulières dans les nuages naturels n'apportent pas en général de renseignements significatifs.

Par contre il est facile de réaliser artificiellement au laboratoire des brouillards et de les étudier dès leur formation. Les gouttes qui les constituent ont pour support, selon toute évidence, les noyaux de condensation atmosphériques. Mais il est possible d'étudier aussi le rôle de noyaux de condensation artificiels.

Les expériences que nous avons effectuées correspondent à des brouillards artificiels de trois classes différentes :

- Brouillards de mélange surfondus ou à température positive : obtenus par mélange de deux masses d'air à des températures et des humidités différentes.
- Fumées d'un bloc de neige carbonique. Il s'agit probablement de gouttelettes congelées ou surfondues ayant pris naissance au voisinage du bloc de neige carbonique.
- Brouillards de détente : obtenus par détente adiabatique (ou pseudo-adiabatique) d'une masse d'air humide.

Les prélèvements effectués dans un nuage révèlent une grande différence de structure entre le sein de la masse nuageuse et sa périphérie. Dans cette dernière zone les microstructures observées sont comparables à celles des brouillards formés artificiellement. D'autres expériences montreront le manque d'homogénéité granulométrique et hygrométrique d'un nuage.

En raison de l'identité des structures granulométriques des nuages et des brouillards artificiels au début de leur formation, nous utiliserons fréquemment le terme "Brouillards" pour désigner les nuages qui se forment en atmosphère libre ou au voisinage du sol ainsi que les brouillards créés artificiellement au laboratoire.

Chapitre A

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

PRESENTATION DES RESULTATS

Techniques expérimentales

Présentation des résultats

Comparaison des techniques expérimentales

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Suivant la nature du brouillard à étudier, nous avons utilisé l'une ou l'autre des techniques suivantes .

MICROCINEMATOGRAPHIE

Le brouillard est aspiré à travers un réseau de fils fins. Les fils d'araignée conviennent tout particulièrement en raison de leurs diamètres très petits par rapport à ceux des gouttelettes à mesurer. L'image des fils donnée par un microscope, est formée sur le film d'une caméra de prises de vues de 16 ou mieux de 35 mm. La caméra de 35 mm présente l'avantage de permettre, à grandissement égal, de filmer un champ quatre fois plus grand que la caméra de 16 mm. Cependant lorsque les expériences nécessitaient une cadence de prise de vues élevées, nous avons utilisé cette dernière caméra. Le contrôle de la mise au point de l'image sur le film s'effectue grâce à un viseur latéral, un contrôle permanent étant rendu nécessaire par la modification de la flèche des fils au cours du prélèvement.

La cadence de prise de vues présente une grande importance. En effet si cette cadence est trop faible, on n'est pas assuré qu'entre deux clichés successifs les gouttes captées par les fils ne se soient pas en partie évaporées ou ne soient pas entrées en coalescence avec d'autres gouttes du brouillard. Il est cependant très difficile de déterminer la cadence critique. Les expériences comparatives doivent correspondre à l'analyse d'un brouillard instable afin que sa structure granulométrique dépende de la cadence de prise de vues, mais dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques, ce qui semble difficile à réaliser. La figure 17 représente les structures granulométriques d'un brouillard obtenu par pulvérisation d'eau pure dans un laboratoire où l'humidité relative est de 72%, pour des cadences de prise de vues différentes. Il semble que les résultats soient sensiblement comparables pour des cadences égales ou supérieures à 16 images par seconde. C'est cette cadence que nous avons adoptée.

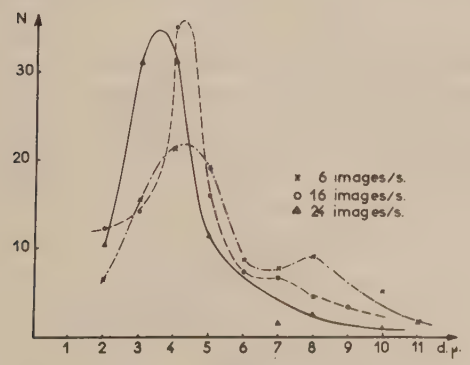


FIG.17

Aux températures inférieures à -10°C environ les difficultés expérimentales sont considérablement accrues par les condensations qui se produisent sur le

système optique. Comme il ne parait pas possible d'éviter ce phénomène dans un air brouillardeux, on est conduit à diminuer la durée des expériences.

CASCADE IMPACTOR

Le prélèvement de particules volatiles, telles que les gouttes de brouillard, se révèle particulièrement délicat à effectuer avec le cascade impactor. En effet, pour être assuré que les gouttes ne se sont pas évaporées, même partiellement, entre le moment de l'expérience et leur examen microscopique, il faut enduire les plaques d'un mélange hydrofuge suffisamment fluide pour que les gouttes y pénètrent complètement. La viscosité du mélange est alors telle qu'il se produit un déplacement d'ensemble du prélèvement risquant de fausser les statistiques. Si l'on augmente la viscosité, on n'est plus assuré que toutes les gouttes ont pénétré dans la couche hydrofuge.

Après chaque prélèvement les plaques sont microphotographiées, les clichés étant ensuite examinés à l'agrandisseur photographique.

MICROPHOTOGRAPHIE DES GOUTTES SANS SUPPORT

La microphotographie des gouttes en suspension dans l'air présente l'avantage de ne pas modifier la structure du brouillard étudié. De ce fait, cette méthode nous a semblé être la seule utilisable pour l'analyse de brouillards obtenus par détente adiabatique d'une masse d'air humide. Les techniques nécessitent la fixation des gouttes sur un obstacle risquent de perturber notablement ces brouillards particulièrement instables. La microphotographie directe permet également de fixer les limites de validité des autres techniques de captation pour lesquelles on ignore généralement la perturbation apportée par l'obstacle utilisé.

Nous avons mis au point les deux dispositifs suivants qui permettent de photographier les gouttes sur fond noir. Il est alors possible d'utiliser des temps de poses de plusieurs secondes, malgré la très grande sensibilité des pellicules employées (ILFORD H.P.S.) et d'obtenir une dizaine d'images de gouttes sur un même cliché.

a) L'image d'une lampe à vapeur de mercure à très haute pression (type H.P.500) ou du tube d'un stroboscope électronique, est formée dans la chambre à détente, d'un volume de 15 cm3 environ à l'aide d'un objectif de microscope (x 10) utilisé comme condenseur.

Un microscope équipé d'un objectif identique au précédent, a son axe optique perpendiculaire à celui du condenseur. Ce microscope permet de microphotographier les gouttes de brouillard situées dans la zone de convergence du faisceau lumineux (fig. 18). En diaphragmant convenablement le faisceau provenant de la source d'éclairage, il est possible d'éclairer un très petit volume de brouillard et, par suite, de rendre négligeable la lumière diffusée par les gouttes qui se trouvent en dehors de la zone d'observation. VERET (1955) avait suggéré l'utilisation d'un dispositif assez semblable.

Les gouttes apparaissent sous la forme de deux petites traces lumineuses parallèles. Ces traces sont dues vraisemblablement, l'une à la lumière réfléchie par la surface de la goutte, l'autre à la lumière transmise par la goutte après deux réfractions successives (BRICARD et DELONCLE - 1959). La lumière

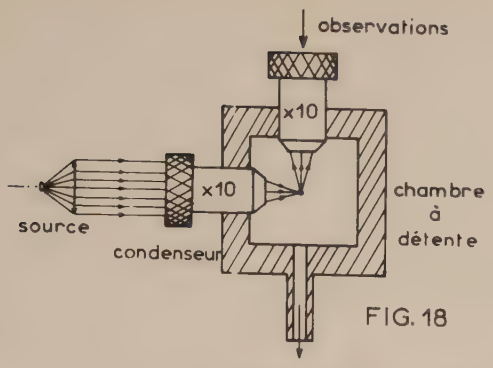


FIG. 18

transmise après deux réflexions internes n'impressionne pas la pellicule (fig. 19). La lampe à vapeur de mercure à très haute pression fonctionne avec une fréquence de 100 éclairs par seconde, puisqu'elle se désamorce quand la tension devient inférieure à une certaine valeur critique. Le cliché (fig. 20) présente donc une série d'images d'une même goutte lorsque celle-ci se déplace dans le plan d'observation.

b) Le deuxième dispositif permet d'obtenir une image circulaire des gouttes éclairées suivant un plan diamétral. Un miroir parabolique coaxial à l'objectif (x 10) d'un microscope, fait converger un faisceau de rayons parallèles à l'axe optique du système dans la zone de mise au point de l'objectif (fig. 21). La source lumineuse est le tube à éclairs d'un stroboscope électronique. Un diaphragme central empêche les rayons lumineux de pénétrer directement dans l'objectif. Un second diaphragme annulaire permet d'éclairer un très petit volume de brouillard.

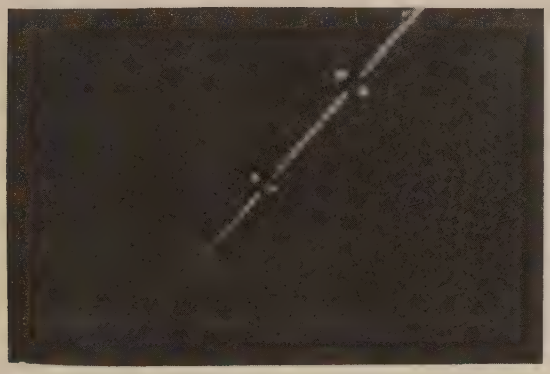


Figure 19

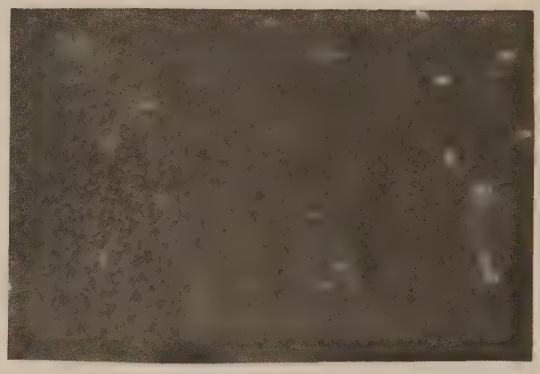


Figure 20

L'objectif du microscope, ainsi que le miroir parabolique, sont placés dans une chambre à détente dont le volume est de 380 cm3 environ. La chambre à détente est un cylindre dont l'axe est confondu avec celui du microscope; sa face avant, en plexiglass, supporte les divers diaphragmes.

Une cadence de deux à trois éclairs par seconde permet, en raison de leur grande vitesse de déplacement dans le champ du microscope, d'être assuré que les gouttes ne sont photographiées qu'une seule fois. La figure 22 montre des photographies de gouttes ainsi obtenues.

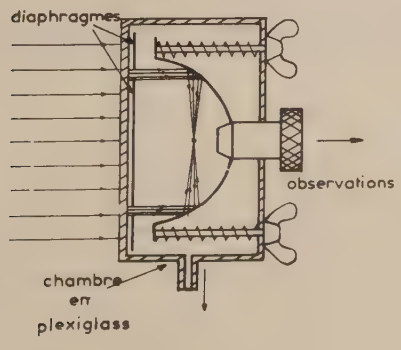


FIG. 21

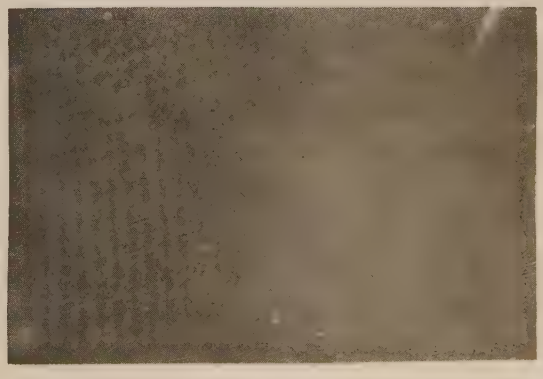


Fig. 22

PRESENTATION DES RESULTATS

Les clichés obtenus soit par microcinématographie soit par microphotographie correspondent, suivant les expériences, à des grandissements variables. Ces clichés sont examinés à l'aide d'un agrandisseur photographique réglé par un grandissement final connu. Les statistiques sont effectuées dans des intervalles de diamètre qui sont fonction du grandissement total adopté. C'est ainsi que l'intervalle de diamètre au début de notre travail, était de 2 microns. Des modifications successives du système optique nous ont permis d'effectuer des statistiques dans des intervalles de 1,7 - 1,5 - 1,33 - 1,25 et finalement de 1 micron, le grandissement total étant de 1 000. Il est évident que l'augmentation du grandissement s'effectue au détriment du champ d'observation. Il nous a paru qu'un grandissement total de 1 000 représentait un compromis acceptable entre ces deux grandeurs.

Après avoir mesuré le diamètre des différentes gouttes, on détermine le nombre ΔN de gouttes ayant un diamètre compris dans un intervalle de dimensions $d - \Delta d/2$ et $d + \Delta d/2$. Lorsque le grandissement nous l'a permis nous avons pris comme amplitude $\Delta d = 1$ micron.

Quelques résultats expérimentaux sont consignés dans des graphiques : nous avons porté, en abscisse les intervalles de diamètre, et en ordonnées le quotient $\Delta N/\Delta Nm$, ΔNm représente la valeur maximum de ΔN pour une même expérience. Nous avons choisi cette représentation graphique des résultats parce qu'elle permet une comparaison des courbes de répartition obtenues pour les différents brouillards, en les ramenant à une même valeur de l'intervalle de diamètre correspondant à ΔN. Les tableaux rapportent l'ensemble des résultats et comprennent, suivant les cas, le nombre ΔN de gouttes ou $\Delta N/d$ (nombre de gouttes compte-tenu du coefficient de captation pour les prélèvements effectués à l'aide de fils d'araignée), ainsi que les quotients $\Delta N/\Delta Nm$.

COMPARAISON DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La comparaison des structures granulométriques de brouillards d'origines très différentes, obtenues à l'aide de diverses techniques de prélèvement n'est possible qu'à la condition d'être assuré que ces techniques conduisent à des résultats identiques. Il nous a donc paru indispensable de comparer entre eux les appareillages que nous avons utilisés. Un tel contrôle doit correspondre à l'analyse d'un brouillard stable et non à l'analyse d'un nuage naturel qui risque d'être hétérogène. Un brouillard stable a été obtenu en pulvérisant, à l'aide d'un générateur à grand débit, une solution saline ayant une concentration telle qu'elle soit en équilibre de pression de vapeur avec l'atmosphère ambiante. Cependant, même dans ces conditions, une légère perturbation du courant d'air brouillardeux peut modifier la répartition granulométrique, et peut surtout fausser la détermination des concentrations en gouttes. Nous avons donc attaché de l'intérêt seulement à la confrontation des structures granulométriques obtenues avec les divers appareillages.

N°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	a	97	25,5	5,33	2,8	1,4	0,83	0,14	0,11		
	b		1	0,21	0,11	0,06	0,03	0,01	0,01		
2	a	25	5,5	3	3,25	2,6	1,16	0,71	0,62		
	b		1	0,54	0,59	0,47	0,21	0,13	0,11		
3	c	875	317	121	80	145	107	44	22	33	21
	d		1	0,38	0,25	0,46	0,34	0,14	0,07	0,10	0,07
4	c	319	418	330	201	117	35,5	25,5	4,2		
	d		1	0,79	0,47	0,28	0,09	0,06	0,01		
5	c		279	226	203	48	40	9	16	6	8
	d		1	0,81	0,72	0,17	0,14	0,03	0,06	0,02	0,03
6	c		197	139	119	32	15	10	19	3	5
	d		1	0,70	0,60	0,16	0,08	0,05	0,10	0,01	0,02

1 et 2 : microcinématographie ; 3 et 4 : cascade impactor ; 5 et 6 : photographies sans support ; a = $\Delta N/d$; b = $\Delta N/\Delta Nm$; c = ΔN ; d = $\Delta N/\Delta Nm$.

Tableau 42

Le tableau 42 groupe l'ensemble des résultats qui sont comparables si l'on considère les gouttes dont le diamètre est égal ou supérieur à 2 microns. Au dessous de cette valeur, les résultats des dépouillements ne peuvent être retenus qu'avec certaines réserves. Les dénombrements de gouttes comprises dans l'intervalle 0,5 - 1,5 micron que nous rapporterons par la suite, fixent seulement un ordre de grandeur. Les images photographiques de telles gouttes sont généralement floues et interdisent toute mesure précise.

Chapitre B

MICROSTRUCTURE DES BROUILLARDS ARTIFICIELS

Brouillards de mélange surfondus

Brouillards obtenus par ébullition d'eau pure

Fumées d'un bloc de neige carbonique

Brouillards obtenus par détente

BROUILLARDS DE MELANGE SURFONDUS

Si l'on injecte dans une enceinte refroidie (cuve d'un congélateur) un courant d'air humide à température supérieure à celle de l'enceinte, il se forme un brouillard de gouttelettes. Si la température du brouillard est supérieure à -12°C environ, le brouillard reste surfondu. Entre - 12°C et - 14°C, il est formé de gouttes liquides et de particules congelées. Le nombre de cristaux de glace, extrêmement faible vers - 12°C, augmente lorsque la température s'abaisse. Au-dessous de -41°C, il est entièrement congelé (LAFARGUE - 1953).

La répartition granulométrique des gouttes a été déterminée par microscinématographie. Le microscope est placé dans la cuve du congélateur une heure ou deux avant l'expérience afin qu'il soit en équilibre de température avec l'enceinte et ne perturbe pas le brouillard. La caméra ainsi que le viseur sont extérieurs à la cuve, comme le montre la figure 23 qui représente l'un des montages utilisés. Le dispositif d'éclairage est également en dehors de l'enceinte; la partie infrarouge du faisceau lumineux est éliminée à l'aide de filtres multidiélectriques convenables. Les expériences ont porté sur des brouillards formés à des températures comprises entre -4°C et -26°C, sans rechercher dans une première étape une éventuelle influence de la température. De même les concentrations en gouttes des brouillards étudiés n'ont été déterminées qu'au cours d'un petit nombre d'expériences. Les intervalles de diamètres des statistiques granulométriques ont été successivement portés de 2 à 1,5 - 1,25 et finalement 1 micron.

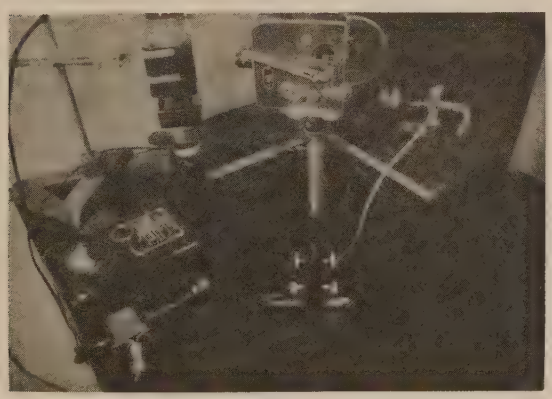


Fig. 23

Les tableaux 43 rapportent l'ensemble des structures granulométriques ainsi étudiées. Rappelons que dans la deuxième colonne a = $\Delta N/d$ et b = $\Delta N/\Delta Nm$. Deux remarques très importantes résultent de ces expériences :

- l'allure des courbes de répartition granulométrique des gouttes est la même quelle que soit la température du brouillard.

- le nombre de gouttes par centimètre-cube d'air, bien que variable, semble augmenter quand la température s'abaisse, comme le montre le tableau 44. Ceci parait dû au fait que l'air envoyé dans la cuve étant toujours à la même température (de l'ordre de 20°C), le taux de sursaturation augmente quand la température de l'enceinte diminue.

N°		2	3	5	7	9	11	13
7	a	7	12,3	5,4	1,71			
	b	0,56	1	0,44	0,14			
8	a	5	6,66	1				
	b	0,75	1	0,15				
9	a		0,66	1,40	2,43	0,66	0,18	0,15
	b		0,27	0,57	1	0,27	0,07	0,06
10	a		1	3,40	4,28	2,22		0,07
	b		0,23	0,79	1	0,52		0,02
11	a		3	2	1,43	0,44	0,09	
	b		1	0,66	0,48	0,15	0,03	
12	a		0,66	6,80	5,14	1	0,18	
	b		0,09	1	0,75	0,15	0,03	
13	a	6	9	8	3	0,55	0,18	
	b	0,67	1	0,89	0,33	0,06	0,02	
14	a	5	5,66	8	2,77	0,55		
	b	0,62	0,70	1	0,32	0,07		
15	a		0,33	2,20	2,57	0,44	0,18	
	b		0,13	0,85	1	0,17	0,07	
16	a		0,66	2	1,71	3,22	1,36	0,07
	b		0,20	0,62	0,53	1	0,42	0,02
17	a			0,60	2,57	1,44	0,45	0,07
	b			0,23	1	0,56	0,17	0,03
18	a			2,20	3,42	1	0,45	0,15
	b			0,64	1	0,29	0,13	0,04
19	a		2,33	1,40	1,57	0,66	0,18	
	b		1	0,60	0,67	0,28	0,07	
20	a		9,33	6,60	1,85	0,77	0,09	
	b		1	0,71	0,20	0,08	0,01	
21	a	6	9	4,60	0,57	0,11		
	b	0,67	1	0,51	0,06	0,01		
22	a		2,33	4,60	5,28	1	0,09	
	b		0,44	0,86	1	0,19	0,02	
23	a		0,66	1	0,71	1,22	0,72	0,23
	b		0,54	0,81	0,58	1	0,59	0,19
24	a	7	9,33	6,40	1,28			
	b	0,75	1	0,68	0,14			
25	a	7	14	6	1,42	0,22		
	b	0,50	1	0,43	0,10	0,02		
26	a			2,2	5,28	2,11	0,36	0,07
	b			0,41	1	0,40	0,07	0,01
27	a		0,66	3	2,14	1,22	0,45	
	b		0,22	1	0,71	0,41	0,15	
28	a		0,66	3,40	4,43	0,66	0,09	
	b		0,15	0,76	1	0,15	0,02	
29	a		0,66	2	3	1	0,18	0,07
	b		0,22	0,66	1	0,33	0,06	0,02

N°		2	3	5	7	9	11	13
30	a		1	2,80	1,14	0,33	0,27	
	b		0,35	1	0,41	0,11	0,10	
31	a		4,66	7	2,14	0,33	0,18	0,14
	b		0,66	1	0,30	0,03	0,02	0,02
32	a		0,66	2,80	1,71	0,77	0,27	0,07
	b		0,23	1	0,61	0,27	0,10	0,02
33	a			0,80	1,14	0,55	0,27	0,07
	b			0,70	1	0,48	0,24	0,06
34	a		4	4,60	3,14	0,22	0,18	
	b		0,87	1	0,68	0,05	0,04	
35	a	2	5,33	5,8	3,28	1,55	0,45	0,09
	b	0,34	0,92	1	0,56	0,26	0,08	0,02
36	a	2	4	5,40	2,42	1,77	0,54	
	b	0,37	0,74	1	0,44	0,32	0,10	
37	a		1,33	4,60	4,57	0,77	0,81	0,15
	b		0,29	1	0,99	0,17	0,18	0,03
38	a				0,42	0,77	0,54	
	b				0,54	1	0,69	
39	a		6,33	8,20	4,85	1,22	0,27	0,08
	b		0,77	1	0,58	0,14	0,03	0,01
40	a		5,66	7,60	3,14	0,88	0,36	0,15
	b		0,74	1	0,41	0,11	0,05	0,02

Tableau 43 (a)

N°		1,5	2,25	3,75	5,25	6,75	8,25	9,75	11,25	12,75
41	a		0,43	2,16	4,34	3,43	0,72	0,31		
	b		0,10	0,49	1	0,79	0,17	0,07		
42	a		2,61	6,57	3,39	1,19	0,12			
	b		0,39	1	0,51	0,18	0,01			
43	a			0,54	1,88	2,68	4,09	0,93	0,35	0,08
	b			0,13	0,46	0,65	1	0,23	0,08	0,02
44	a	4	6,52	5,67	1,32	0,45	0,36			
	b	0,61	1	0,87	0,20	0,07	0,05			
45	a	4	3,47	6,21	5,28	2,83	0,60	0,10		
	b	0,64	0,56	1	0,85	0,45	0,10	0,02		
46	a	1,33	8,26	6,75	2,07	0,15				
	b	0,16	1	0,82	0,25	0,02				
47	a	4	3,70	3,78	1,88	0,29		0,10		
	b	1	0,92	0,94	0,47	0,07		0,02		
48	a				3,20	2,83	0,72	0,31		
	b				1	0,88	0,22	0,10		
49	a			1,35	4,52	3,28	0,12	0,20		
	b			0,27	1	0,72	0,03	0,04		
50	a				1,70	2,98	1,20	0,41		
	b				0,57	1	0,40	0,13		

N°		1,5	2,25	3,75	5,25	6,75	8,25	9,75	11,25	12,75
51	a			3,97	3,01	2,98	0,24			
	b			1	0,76	0,75	0,06			
52	a		2,61	3,51	1,51	0,15	0,12			
	b		0,74	1	0,43	0,04	0,03			
53	a		0,43	2,43	0,94	0,30				
	b		0,17	1	0,39	0,12				
54	a		3,47	12,97	4,15	1,34	0,48			
	b		0,27	1	0,32	0,10	0,04			
55	a		6,52	2,97	0,75	0,44				
	b		1	0,45	0,11	0,07				
56	a		23,04	7,57	3,20	0,60				
	b		1	0,33	0,14	0,03				
57	a		8,26	6,48	3,58	2,09	0,36			
	b		1	0,78	0,43	0,25	0,04			
58	a			5,40	3,02	0,29	0,24			
	b			1	0,56	0,05	0,04			
59	a		16,08	5,40	1,88		0,12			
	b		1	0,33	0,12		0,07			
60	a				0,75	3,28	1,20			
	b				0,22	1	0,36			
61	a		3,04	4,59	6,04	1,64	1,08	0,21		
	b		0,50	0,76	1	0,27	0,18	0,04		
62	a	8,11	15,2	17,6	3,40	0,45				
	b	0,45	0,86	1	0,19	0,02				
63	a		4,34	11,90	4,50	1,50				
	b		0,36	1	0,38	0,13				
64	a			0,27	1,32	1,64	1,20	0,41		
	b			0,16	0,80	1	0,73	0,25		
65	a			0,81	1,32	0,14				
	b			0,61	1	0,10				
66	a		3,91	6,21	3,58	1,19		0,10		
	b		0,63	1	0,57	0,20		0,02		
67	a		0,86	2,43	4,53	2,09	0,48	0,10		
	b		0,19	0,53	1	0,46	0,10	0,02		
68	a	10,60	11,30	5,13	1,69	0,15	0,36			
	b	0,94	1	0,45	0,15	0,01	0,03			
69	a			0,54	2,45	3,28	0,48	0,10		
	b			0,16	0,74	1	0,15	0,03		

Tableau 43 (b)

N°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
73	a	2	3,5	4,33	6	5	2,16	1,14	0,5	0,11	0,1
	b	0,33	0,58	0,72	1	0,83	0,36	0,19	0,08	0,02	0,02
74	a	1	1,5	3,33	3	3,2	1,33	0,71	0,5		
	b	0,3	0,45	1	0,90	0,95	0,40	0,21	0,15		
75	a		1,5	2,66	2,25	1,4	0,5	0,28	0,25	0,11	
	b		0,56	1	0,85	**0,53**	0,19	0,10	0,09	0,04	
76	a		1	1,66	2,5	3,6	2,66	2,28	0,87	0,66	0,1
	b		0,28	0,46	0,69	1	0,74	0,63	0,24	0,18	0,03
77	a		1,5	2,66	2,25	4	3,33	1,7	1,25	0,33	0,4
	b		0,37	0,66	0,56	1	0,83	0,42	0,31	0,08	0,1
78	a		1	3,33	5,25	1,8	0,33				
	b		0,19	0,63	1	0,34	0,06				
79	a		2,5	4,33	7,25	7,4	2,33	1	0,12	0,11	0,1
	b		0,34	0,58	0,98	1	0,31	0,13	0,02	0,02	0,01
80	a		1	1,66	1,75	2,6	2	1,3	0,25		
	b		0,38	0,64	0,67	1	0,77	0,5	0,10		
81	a		1,5	1,66	2,5	6,6	4,5	2,1	0,25		
	b		0,23	0,25	0,38	1	0,68	0,32	0,04		
82	a		1,5	2	3,25	4,6	2	1	0,12	0,11	
	b		0,33	0,43	0,70	1	0,44	0,22	0,03	0,02	
83	a	8	7,5	5	2,25	0,6					
	b	1	0,94	0,62	0,28	0,075					
84	a		2,5	3,3	3	5	2,66	1	0,12		
	b		0,5	0,66	0,6	1	0,53	0,2	0,02		
85	a		2	3	4,75	4,8	1,5	0,57	0,12		
	b		0,42	0,62	0,95	1	0,31	0,12	0,025		
86	a	1	2,5	3,7	4	6,6	3	1	0,12		
	b	0,15	0,38	0,56	0,61	1	0,45	0,15	0,01		
87	a		1	4	4,25	7,2	2,5	0,7	0,37	0,11	
	b		0,14	0,55	0,59	1	0,35	0,10	0,05	0,01	
88	a	1	2,5	4,33	6,25	6	2,33	1,14	0,37	0,22	
	b	0,16	0,40	0,69	1	0,96	0,37	0,18	0,06	0,03	
89	a		2	5,33	5,25	4,8	2,16	0,71	0,12		
	b		0,37	1	0,98	0,90	0,40	0,13	0,02		
90	a	1	2,5	4	6,5	5,4	2,17	1,14	0,62	0,11	
	b	0,15	0,38	0,62	1	0,83	0,33	0,18	0,09	0,02	
91	a		2	3,66	4,25	3,6	1,33	0,57	0,25		
	b		0,47	0,86	1	0,85	0,32	0,13	0,06		
92	a		2,5	4	6,5	7,2	1,5	0,41			
	b		0,35	0,56	0,90	1	0,21	0,06			
93	a	2	3,5	5	6,75	7,8	2,33	0,71	0,12		
	b	0,26	0,45	0,64	0,87	1	0,30	0,09	0,02		
94	a		1	3	4,5	4,4	1	0,6			
	b		0,22	0,67	1	0,98	0,22	0,13			

Tableau 43 (c)

N°		1,87	3,12	4,37	5,62	6,87	8,12	9,37	10,62
70	a				0,12	0,44	0,25	0,32	0,09
	b				0,41	1	0,57	0,73	0,20
71	a			1,34	4,45	3,35	0,74		
	b			0,30	1	0,75	0,16		
72	a	0,53	0,96	1,8	2,85	0,58	0,12		
	b	0,18	0,33	0,63	1	0,20	0,04		

Tableau 43 (d)

La détermination des concentrations en gouttes est certainement entachée d'erreurs importantes, difficiles à évaluer, car les perturbations subies par le brouillard diffèrent suivant les expériences. Signalons aussi que les longueurs de fils d'araignée dont il est nécessaire de tenir compte pour calculer les probabilités de captation des gouttes, ont été considérées comme constantes durant toute l'expérience. Or, en toute rigueur, la longueur utilisable diminue au fur et à mesure que des gouttes sont captées par les fils. L'erreur ainsi commise

t°C	N° expérience	Nombre de gouttes/cm3	t°C	N° expérience	Nombre de gouttes/cm3
- 4	73	2 600	- 15	84	29 470
	74	1 980		85	37 545
	75	1 870	- 17	86	72 740
- 5	76	1 255		87	65 841
	77	1 435	- 22	88	61 630
	78	2 415		89	82 875
	79	4 060	- 25	90	60 500
- 6	80	9 270		91	87 400
	81	15 930	- 26	92	21 037
- 10	82	21 590		93	36 790
- 14	83	14 000		94	6 260

Tableau 44

peut être très grande lorsque les fils portent un grand nombre de gouttes. Il n'est donc pas possible de tirer des conclusions de ces résultats trop peu nombreux. Cependant on constate que l'augmentation du nombre de gouttes n'influe pas de façon sensible sur l'allure de la courbe de répartition, comme le montrent les figures 24 et 25 qui représentent la structure granulométrique de deux brouillards formés à -4°C et -25°C. Les concentrations sont respectivement de 2 600 et 60 500 gouttes/cm3.

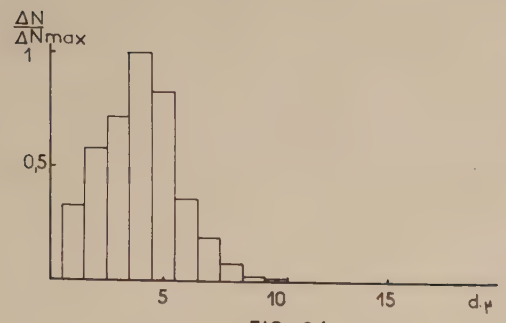


FIG. 24

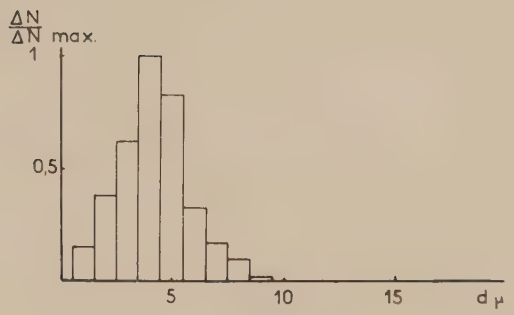


FIG. 25

Sur 88 brouillards étudiés, le diamètre correspondant au maximum de la courbe de répartition a été observé avec les fréquences suivantes (tableau 45)

d max. en microns	1	2	3	4	5	6	7	8	9
%	1	5	18	24	27	13	8	2	2

Tableau 45

Les intervalles de diamètre Δd étant différents suivant les expériences, nous avons déterminé graphiquement la position du maximum des courbes pour des intervalles Δd de 1 micron. On constate ainsi que 82% des brouillards présentent une structure dont le diamètre correspondant au maximum de la courbe de répartition est compris entre 3 et 6 microns.

BROUILLARDS OBTENUS PAR EBULLITION D'EAU PURE

Quand la vapeur d'une eau portée à l'ébullition parvient au contact de l'air ambiant à température plus basse, une sursaturation locale prend naissance. Les noyaux de condensation atmosphériques situés dans cette zone donnent naissance à des brouillards de gouttelettes à température positive. L'analyse granulométrique montre que leur structure est identique à celle des brouillards surfondus.

Nous avons pu créer et entretenir de tels brouillards pendant des durées suffisamment longues pour permettre d'étudier leur évolution en fonction du temps. Ce résultat a été obtenu en évaporant de l'eau pure dans un laboratoire isotherme de 30 m3. Pour maintenir un taux d'humidité suffisamment élevé, il est nécessaire de continuer à évaporer de l'eau pendant toute la durée de l'expérience. En effet l'humidité diminue rapidement du fait des condensations qui se produisent sur les parois de la salle. La granulométrie effectuée dans ces conditions correspond donc à un brouillard dont certaines parties ont partiellement évolué alors que d'autres sont en voie de formation. Les prélèvements sont effectués par microcinématographie, peu après la formation du brouillard, puis à 1 heure et 2 heures d'intervalles. Le tableau 46 rapporte les résultats de deux séries d'expériences. Les figures 26, 27 et 28 représentent les structures granulométriques des expériences 95, 96 et 97. La première courbe (fig. 26) met en évidence l'hétérogénéité du brouillard peu de temps après sa formation. Certains volumes de brouillard ayant commencé à évoluer se mélangent à des volumes d'air où le brouillard est en voie de formation.

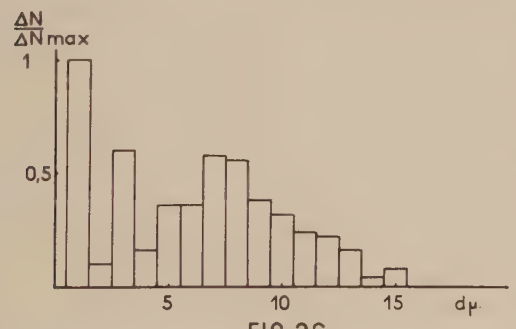


FIG. 26

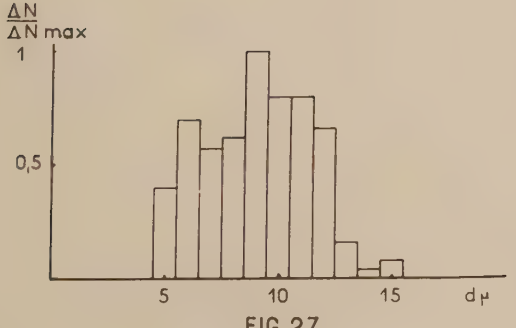


FIG. 27

Les deux autres courbes (fig. 27 et 28) montrent que le diamètre qui correspond au maximum de la répartition se déplace vers de plus grandes valeurs.

Pour les expériences 98, 99 et 100 on constate, parallèlement à l'évolution du brouillard vers de plus grands diamètres de gouttes, une diminution de la concentration de ces dernières. Les valeurs passent successivement de 566 à 249 et 135 gouttes/cm3. Par contre les

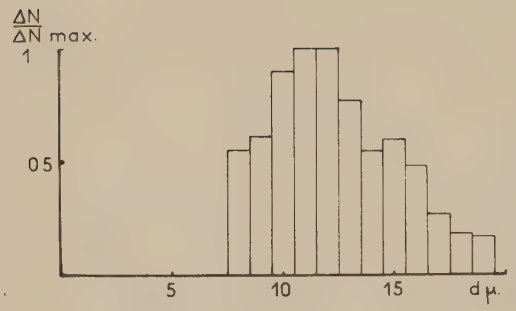


FIG. 28

expériences 96 et 97 donnent des concentrations identiques (71 gouttes/cm3) mais qui sont bien inférieures à la concentration initiale de 224 gouttes. La diminution de la concentration s'explique soit par sédimentation des gouttes et captation par les parois de la pièce, soit par coalescence, soit enfin par évaporation des petites gouttes au profit des grosses.

N°	g/cm^3		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
95	224	a	0,5	3	0,8	1,8	2,9	2,8	1,9	1,6	1,2	1,1	0,8	0,2	0,4					
		b	0,16	1	0,26	0,6	0,6	0,96	0,93	0,63	0,53	0,4	0,36	0,26	0,07	0,13				
96	71	a				0,4	0,7	0,57	0,62	1	0,8	0,8	0,66	0,6	0,43	0,33	0,31	0,29	0,11	
		b				0,4	0,7	0,57	0,62	1	0,8	0,8	0,66	0,6	0,43	0,33	0,31	0,29	0,11	
97	71	a							0,5	0,55	0,8	0,9	0,9	0,7	0,5	0,53	0,43	0,24	0,16	0,15
		b							0,55	0,61	0,9	1	1	0,77	0,55	0,6	0,48	0,27	0,18	0,17
98	566	a	13	8,3	6,5	4,6	2,3	0,14	0,12											
		b	1	0,64	0,50	0,35	0,18	0,01	0,01											
99	249	a		0,33	0,25	0,8	0,66	0,57	0,12	0,22	0,2	0,37		0,15		0,13	0,19	0,12	0,16	
		b		0,41	0,31	1	0,83	0,71	0,15	0,27	0,25	0,34		0,19		0,16	0,24	0,15	0,2	
100	135	a				0,4	0,17	0,86	0,38	0,22	0,3	0,27	0,25	0,08	0,07	0,27	0,06	0,06	0,05	0,15
		b				0,46	0,2	1	0,44	0,25	0,35	0,31	0,29	0,09	0,08	0,31	0,07	0,07	0,06	0,17

Tableau 46

FUMEES D'UN BLOC DE NEIGE CARBONIQUE

Au voisinage d'un bloc de neige carbonique, il se produit une sursaturation locale en vapeur d'eau. Les noyaux de condensation atmosphériques donnent alors naissance à des gouttes de quelques microns de diamètre. Ces gouttes restent facilement surfondues : cependant, au voisinage même du bloc de neige, la température peut être inférieure à -41°C, les gouttes sont alors congelées (C. LAFARGUE 1953). Ce sont ces particules congelées qui constituent les "fumées blanches" que l'on observe au voisinage d'un bloc de neige carbonique. L'étude microcinématographique des fumées confirme qu'il s'agit de gouttes congelées. Elles sont par conséquent très stables et renseignent sur la structure du brouillard figé dès sa formation. Mais leur étude est rendue difficile par le givrage des pièces optiques qu'entraîne la proximité de la capsule de neige.

A une certaine distance du bloc de neige, le brouillard comprend donc des gouttes congelées et des gouttes surfondues formées dans une zone de sursaturation. Ces deux origines du brouillard entraîne un certain étalement du spectre de répartition ainsi qu'une dispersion de la valeur du diamètre de fréquence maximum, comme le montre le tableau 47.

Sur une quarantaine de brouillards étudiés, 55% ont une structure dont le diamètre correspond au maximum de la courbe, est compris entre 3 et 6 microns (tableau 48).

d max. en microns	3	4	5	6	7	8	9	10	11
%	12	23	15	5	5	11	7	10	5

Tableau 48

N°		3,4	4,2	5,8	7,4	9	10,6	12,2	13,8	15,4
113	a		0,48	1,89	0,40	0,54	0,55	0,16		
	b		0,25	1	0,21	0,28	0,29	0,08		
114	a				0,54	1,75	0,55	0,48	0,07	
	b				0,31	1	0,31	0,27	0,04	
115	a			0,17	0,94	2,30	0,92	0,08		
	b			0,07	0,41	1	0,40	0,03		
116	a			1,20	1,62	0,76	0,37	0,16		
	b			0,74	1	0,46	0,23	0,09		
117	a				0,27	0,87	2,12	0,72	0,14	
	b				0,13	0,41	1	0,33	0,06	
118	a				0,13		0,83	0,40	0,42	0,12
	b				0,15		1	0,48	0,50	0,14
119	a		0,24	0,51	0,13	0,98	0,74	0,72	0,07	
	b		0,24	0,52	0,13	1	0,75	0,73	0,07	
120	a	5,20	8,04	2,93	0,94	0,10				
	b	0,64	1	0,36	0,12	0,01				
121	a				0,13	0,32	1,01	0,64		
	b				0,13	0,32	1	0,64		
122	a			0,34	0,10	0,46	0,80	0,21	0,25	
	b			0,42	0,12	0,57	1	0,26	0,31	
123	a	3,20	3,90	5,34	2,57	1,21	0,09			
	b	0,60	0,72	1	0,48	0,22	0,16			
124	a	1,20	4,88	9,31	3,51	0,77				
	b	0,12	0,52	1	0,37	0,08				
125	a		0,24	0,86	0,94	1,42	0,09			
	b		0,16	0,60	0,66	1	0,06			
126	a	4	3,66	3,79	2,02	1,01	0,74		0,07	
	b	1	0,91	0,95	0,50	0,27	0,18		0,02	
127	a	2	3,90	2,93	1,76	1,43	1,20	0,72		
	b	0,51	1	0,75	0,45	0,36	0,30	0,18		
128	a	1,60	2,92	1,20	0,94	0,98	1,02	0,64	0,50	0,06
	b	0,54	1	0,41	0,32	0,33	0,35	0,22	0,17	0,02
129	a	5,60	7,80	2,41	1,75	0,22	0,09	0,08		
	b	0,72	1	0,31	0,22	0,03	0,01	0,01		
130	a	8,4	5,85	1,72						
	b	1	0,70	0,20						
131	a	2	3,41	2,93	2,56	0,43		0,08		
	b	0,58	1	0,85	0,75	0,12		0,02		
132	a			0,34	3,64	2,53	2,87	1,21	0,14	
	b			0,09	1	0,69	0,78	0,33	0,04	
133	a			1,03	3,78	2,08	0,74	0,32	0,07	0,06
	b			0,27	1	0,55	0,19	0,08	0,02	0,02
134	a		0,09	3,68	3,24	2,09	0,18	0,16		
	b		0,02	1	0,87	0,57	0,05	0,04		

Tableau 47 (a)

N°		3	5	7	9	11	13	15	17	19	21
101	a		0,2	1	0,78	0,64	0,15	0,07			
	b		0,2	1	0,78	0,64	0,15	0,07			
102	a			0,28	1,09	0,64	0,30		0,24		
	b			0,26	1	0,59	0,26		0,22		
103	a			1,43	1,67	0,55	0,46	0,13	0,06		
	b			0,86	1	0,32	0,27	0,08	0,03		
104	a				0,11	0,09	0,23	0,20	0,11		0,09
	b				0,48	0,39	1	0,87	0,48		0,39
105	a				0,15	0,06	0,35	0,52		0,13	0,04
	b				0,29	0,11	0,67	1		0,25	0,07
106	a				0,66	0,72	0,38	0,40	0,17		
	b				0,91	1	0,52	0,55	0,23		
107	a					0,08	0,38	0,06	0,23	0,15	0,19
	b					0,21	1	0,16	0,60	0,39	0,50
108	a		0,20	1,14	0,55	1,18	0,92	0,33	0,05	0,05	
	b		0,17	0,96	0,47	1	0,78	0,28	0,04	0,04	
109	a	3,7	3	2	1,44	0,27					
	b	1	0,81	0,54	0,39	0,07					
110	a	1,33	4,2	1,86	0,55	0,09					
	b	0,32	1	0,44	0,13	0,02					
111	a	5,66	8	2,14	0,66	0,18					
	b	0,71	1	0,27	0,08	0,02					
112	a	4	7,60	1,42	0,88	0,09					
	b	0,52	1	0,18	0,11	0,01					

Tableau 47 (b)

N°		2,7	3,4	4,8	6,2	7,6	9	10,4
135	a	6	6,76	1,25	0,48	0,13	0,11	0,09
	b	0,88	1	0,18	0,07	0,01	0,01	0,01
136	a		2,06	1,25	1,29	0,53		
	b		1	0,61	0,62	0,25		
137	a	13,3	6,18	1,87	0,96	0,13		
	b	1	0,46	0,14	0,07	0,01		
138	a	7	7,94	1,25				
	b	0,87	1	0,16				
139	a	1	0,58	2,71	0,81	0,27		
	b	0,36	0,21	1	0,29	0,09		
140	a	4,5	5,88	1,87	0,81	0,26		
	b	0,76	1	0,31	0,14	0,04		
141	a	1	4,70	4,79	3,06	1,46	0,34	
	b	0,20	0,97	1	0,63	0,30	0,07	

Tableau 47 (c)

BROUILLARDS OBTENUS PAR DETENTE

Ce processus de condensation de la vapeur d'eau intervient fréquemment dans l'atmosphère; il était donc particulièrement intéressant d'étudier de tels brouillards. Pour déterminer la répartition granulométrique des gouttes, nous avons utilisé les dispositifs de microphotographie des gouttes sans support que nous avons décrits plus haut. Ces deux techniques nous ont paru être les seules utilisables pour l'étude de ces brouillards, particulièrement instables.

La sursaturation est obtenue par détente de l'air contenu dans l'enceinte d'expérience, tapissés intérieurement de papier filtre imprégné d'eau pure. Le nombre de gouttes passant, au cours d'une détente, dans la zone de mise au point du microscope, est faible; chaque cliché correspond donc à plusieurs détentes successives.

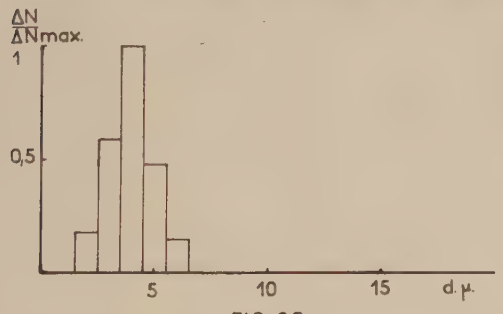


FIG. 29

Il résulte de ces expériences que la structure granulométrique des brouillards de détente est identique à celles des brouillards de mélange. La figure 29 en donne un exemple. Le diamètre correspondant au maximum de la courbe de répartition des gouttes a été observé pour une cinquantaine de brouillards, avec les fréquences indiquées dans le tableau 50. Dans 75% des expériences le diamètre de fréquence maximum est compris entre 3 et 6 microns.

d max. en microns	3	4	5	6	7	8	9
%	8	37	16	14	8	14	3

Tableau 50

Certaines expériences ont été effectuées après avoir introduit dans la chambre à détente, des noyaux de condensation artificiels.

- fumées de cigarette : expériences 148 à 153
- solution de LiCl (5,23 N) expériences 164 à 166
- solution de NaCl (3,89 N) expériences 167 à 169

N°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
142	a		2	8	20	25	21	8	1		
	b		0,08	0,32	0,8	1	0,84	0,32	0,04		
143	a		19	42	46	11					
	b		0,41	0,91	1	0,24					
144	a	2	16	32	40	18	1				
	b	0,05	0,4	0,8	1	0,45	0,02				
145	a		4	10	25	7	8				
	b		0,16	0,40	1	0,28	0,32				
146	a	1	2	2	3	14	26	31	40	19	2
	b	0,02	0,05	0,05	0,08	0,35	0,65	0,77	1	0,47	0,05
147	a	1	7	17	15	6	9	2	1		
	b	0,06	0,41	1	0,88	0,35	0,53	0,12	0,06		
148	a		13	18	59	6	1				
	b		0,22	0,31	1	0,10	0,02				
149	a		24	42	41	2	2				
	b		0,57	1	0,98	0,05	0,05				
150	a			1	42	32	4				
	b			0,02	1	0,76	0,1				
152	a			20	50	10					
	b			0,4	1	0,2					
155	a				5	26	21	15	6	1	
	b				0,19	1	0,81	0,58	0,23	0,04	
157	a				1	11	34	9	1		
	b				0,03	0,32	1	0,26	0,03		
158	a					4	11	32	22	3	
	b					0,12	0,35	1	0,69	0,09	
159	a				18	9	3	1	3		1
	b				1	0,5	0,17	0,06	0,17		0,06
160	a					36	56	5			
	b					0,64	1	0,09			
161	a			1	1	44	63	1			
	b			0,02	0,02	0,7	1	0,02			
162	a			1	1	2	21	9	27	6	4
	b			0,04	0,04	0,07	0,8	0,7	1	0,22	0,15
163	a			5	19	2					
	b			0,26	1	0,10					
164	a		11	25	52	16	1				
	b		0,21	0,48	1	0,30	0,02				
165	a		24	50	22	10					
	b		0,48	1	0,44	0,2					
166	a		7	23	39	19	6				
	b		0,18	0,59	1	0,48	0,15				
167	a			7	20	19	21	9			
	b			0,33	0,95	0,90	1	0,42			
169	a		10	25	33	18	10	3			
	b		0,30	0,76	1	0,54	0,30	0,09			

N°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
170	a	2	17	37	43	14	4				
	b	0,05	0,39	0,86	1	0,32	0,09				
172	a		10	21	32	12	5	1			
	b		0,31	0,65	1	0,37	0,16	0,03			
173	a	0,05	3	6	14	10	17	15	20	9	1
	b		0,15	0,30	0,70	0,50	0,85	0,75	1	0,45	0,05
174	a	3	10	18	37	12	5	2			
	b	0,08	0,27	0,49	1	0,32	0,13	0,05			
175	a		18	30	50	8	3				
	b		0,36	0,60	1	0,16	0,06				
176	a		12	21	41	17	3				
	b		0,29	0,51	1	0,41	0,07				
177	a			11	46	21	2				
	b			0,24	1	0,46	0,04				
178	a		4	10	23	18	10	7	3		
	b		0,17	0,43	1	0,78	0,43	0,30	0,13		
179	a				3	18	27	12	4	1	
	b				0,11	0,67	1	0,44	0,15	0,04	
180	a				1	7	22	20	11	3	
	b				0,04	0,32	1	0,91	0,50	0,14	
181	a				9	6	7	16	12	5	1
	b				0,56	0,37	0,44	1	0,75	0,31	0,06
182	a			2	7	22	29	6	3		
	b			0,07	0,24	0,76	1	0,21	0,10		
183	a		1	4	40	59	6	2			
	b		0,02	0,07	0,68	1	0,10	0,03			
184	a				4	8	23	42	21	3	
	b				0,09	0,19	0,55	1	0,50	0,07	
185	a			10	26	53	18	4			
	b			0,19	0,49	1	0,34	0,07			
186	a			6	17	49	13	2			
	b			0,12	0,35	1	0,26	0,04			
187	a		9	23	19	8	7	3			
	b		0,39	1	0,83	0,35	0,30	0,13			
188	a			2	11	27	15	6			
	b			0,07	0,41	1	0,55	0,22			
189	a			4	33	22	3				
	b			0,12	1	0,66	0,09				
190	a				10	30	12				
	b				0,33	1	0,40				
191	a				3	21	16	37	19	4	
	b				0,08	0,57	0,43	1	0,51	0,11	
192	a			7	21	42	19	5			
	b			0,17	0,50	1	0,45	0,12			

N°		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
151	a	1	10	13	37	27	27	7	1	1	1
	b	0,03	0,27	0,35	1	0,75	0,75	0,19	0,03	0,03	0,03
153	a		10	7	17	33	19	4	1		
	b		0,3	0,21	0,51	1	0,57	0,12	0,03		
154	a	2	23	22	47	24	12		2		
	b	0,04	0,49	0,47	1	0,5	0,25		0,04		
156	a		23	37	57	18	13	1			
	b		0,4	0,65	1	0,32	0,23	0,01			
168	a		2	5	18	21	7	3			
	b		0,09	0,24	0,86	1	0,33	0,14			
171	a	4	12	27	52	23	15	2			
	b	0,08	0,23	0,52	1	0,44	0,29	0,04			

Tableau 49

Signalons que la répartition granulométrique des noyaux de LiCl et NaCl obtenus par pulvérisation dans la chambre d'expérience est identique à celle représentée par la figure 36.

Les structures des brouillards obtenus ne diffèrent pas de celles que l'on observe en l'absence de ces noyaux artificiels. Ceci laisse penser que le nombre (sous réserve qu'il reste suffisant), les dimensions et la nature chimique des noyaux de condensation ne jouent qu'un rôle secondaire dans la répartition granulométrique des gouttes d'un brouillard.

Remarque : pour les tableaux 49, a = ΔN ; et b = $\Delta N / \Delta Nm$.

Chapitre C

MICROSTRUCTURE DE BROUILLARDS NATURELS

Microstructure de Nimbostratus

Hétérogénéité granulométrique d'un nuage

Hétérogénéité hygrométrique

MICROSTRUCTURE DE NIMBOSTRATUS

Les expériences dont nous rapportons les résultats (tableau 51) ont été effectuées en Tunisie au Djebel Bou-Kornine (alt. 576 m. à 15 km environ au sud-est de Tunis sur la côte sud du golfe de Tunis). Durant deux journées consécutives nous avons pu étudier des nimbostratus dont la base variait entre 450 et 500 mètres d'altitude. Deux séries d'expériences ont été faites successivement : l'une à la base, l'autre à l'intérieur du nuage (au sommet du Djebel). Il est à noter que dans les deux cas l'appareillage est à proximité du sol, donc dans une zone où le nuage est perturbé.

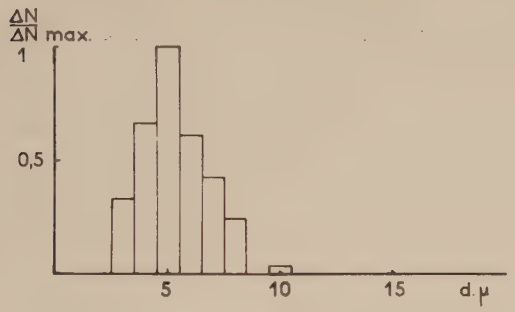


FIG. 30

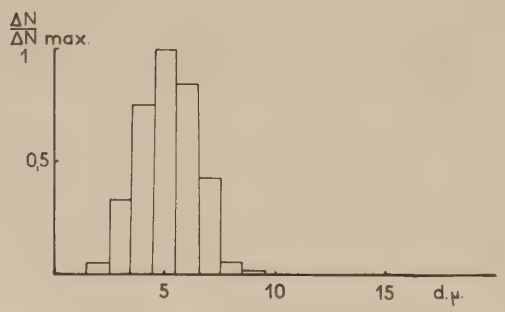


FIG. 31

La première série de prélèvements (193-194 et 197-198) est faite à une dizaine de mètres au-dessus de la base du nuage, dans un endroit abrité du vent. Dans cette zone, l'influence du sol s'ajoute à l'instabilité périphérique du nuage. Les répartitions granulométriques (fig. 30 et 31) obtenues dans ces conditions et à 24 h. d'intervalle sont semblables à celles des brouillards artificiels avec, parfois, un étalement vers les plus grands diamètres (expériences 193-194).

Les prélèvements effectués au sein du nuage (à une centaine de mètres au-dessus de sa baseà révèlent un déplacement du diamètre de fréquence maximum vers de plus grandes valeurs qui passent ainsi de 5 microns environ à 9, 11 ou 13 microns. Les répartitions granulométriques (fig. 32 et 33) semblent présenter l'amorce d'un maximum secondaire vers 5 microns de diamètre. Ces microstructures pourraient correspondre à un mélange de masses d'air ayant évolué vers de plus grands diamètres, avec d'autres qui sont en cours d'évaporation ou de formation. Il est à noter que les concentrations en gouttes (2ème colonne du tableau 51) sont faibles (de 18 à 78 gouttes/cm3) et semblent indépendantes du spectre de répartition granulométrique.

La différence de structure granulométrique entre la base et l'intérieur du nuage est en accord avec les observations effectuées par WEICKMANN et KAMPE (1953) dans des cumulus congestus et des cumulo-nimbus : le spectre de répartition

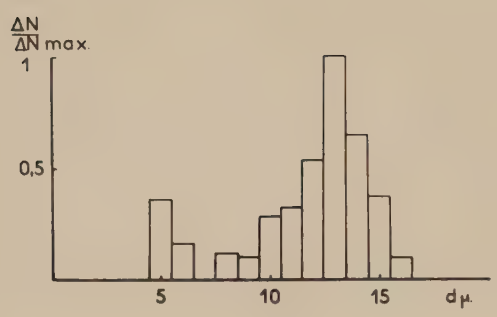


FIG. 32

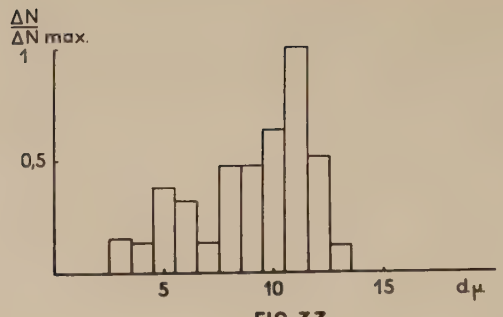


FIG. 33

des gouttes est étroit à la base et au sommet du nuage et correspond à de petits diamètres de gouttes, au centre du nuage le spectre devient large avec un déplacement vers de plus grands diamètres.

Les concentrations en gouttes que nous avons mesurées correspondent à celles observées par WEBB (1956) pour les brouillards de rayonnement (30 à 60 gouttes) et par DAY (1955) dans des nuages (25 à 50 gouttes).

De même SQUIRES (1956-1958 a) trouve que 60% des 480 prélèvements effectués dans des cumulus maritimes correspondent à des concentrations de 0 à 50 gouttes/cm3 et 63% des 123 prélèvements effectués dans des nuages orographiques donnent des concentrations inférieures à 20 gouttes/cm3. Mais les expériences de SQUIRES semblent indiquer que les concentrations sont liées à l'étendue du spectre : les faibles valeurs correspondant à des spectres étalés et à des dimensions moyennes et maximales élevées.

N° g/cm^3			2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
193	30	a		0,66	2	3,6	3,5	3	2	1,1	0,5	0,27	0,08						
		b		0,18	0,55	1	0,97	0,83	0,55	0,31	0,14	0,07	0,02						
194	45	a		0,33	0,75	1,4	1,33	1,3	0,75	0,55	0,30	0,18							
		b		0,24	0,54	1	0,95	0,93	0,54	0,39	0,21	0,13							
195	31	a				0,20	0,16	0,14	0,50	1	0,90	0,36	0,25		0,07				
		b				0,20	0,16	0,14	0,50	1	0,90	0,36	0,25		0,07				
196	18	a		0,33	0,25	0,80	0,66	0,28	1	1	1,3	2,1	1,08	0,23					
		b		0,16	0,12	0,38	0,31	0,13	0,48	0,48	0,62	1	0,51	0,11					
197	26	a		1	2	3	1,83	1,3	0,75		0,10								
		b		0,33	0,67	1	0,61	0,43	0,25		0,03								
198	78	a	0,50	2,66	6	8	6,83	3,42	0,50	0,22	0,1								
		b	0,06	0,33	0,75	1	0,85	0,43	0,06	0,03	0,01								
199	18	a		0,33	0,25				0,37	0,22	0,10	0,18	0,66	1,23	1,21	0,66	0,12	0,05	0,05
		b		0,27	0,20				0,30	0,18	0,08	0,15	0,54	1	0,98	0,54	0,10	0,04	0,04
200	22	a				0,40	0,16		0,71	0,11	0,30	0,36	0,58	1,07	0,71	0,40	0,12		
		b				0,37	0,15		0,12	0,10	0,28	0,34	0,54	1	0,66	0,37	0,11		

Tableau 51

HETEROGENEITE GRANULOMETRIQUE D'UN NUAGE

Les résultats précédents montrent que des différences de structures peuvent exister entre la périphérie et l'intérieur d'un nuage. D'autres prélèvements ont été effectués dans un nuage qui se formait sur le versant Nord-Est du Massif du Vercors, par ascension d'air humide provenant de la Vallée de l'Isère. La structure particulièrement hétérogène de cette masse nuageuse nous a incité à examiner très attentivement les films obtenus par microcinématographie des grilles de fils d'araignée. La visibilité variait, en effet, rapidement d'une valeur inférieure à 20 mètres, à une valeur supérieure à 50 mètres, la vitesse du vent étant de l'ordre de 2 à 3 mètres/sec. Un prélèvement présente alors des sortes de "cycles" durant lesquels un nombre variable de gouttes sont captées par les fils. Ces cycles sont séparés par des temps plus ou moins longs pendant lesquels aucune goutte n'est captée.

Pour chacune des deux expériences effectuées ce jour-là (tableau 52) un premier dépouillement d'ensemble a donné les résultats 201 A et 205 A. Lors d'un deuxième dépouillement d'ensemble (201 B et 205 B) il n'a pas été tenu compte des gouttes apparaissant à l'emplacement des gouttes préalablement captées et évaporées. La confrontation des résultats obtenus à l'aide de ces deux modes de dépouillement permet de constater que des gouttes de 2 à 3 microns de diamètre apparaissent fréquemment à l'emplacement d'anciennes gouttes. Nous montrerons plus loin que seule

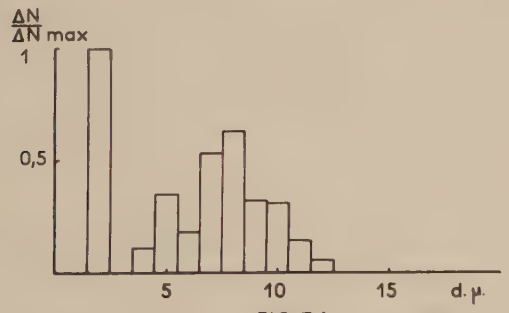


FIG. 34

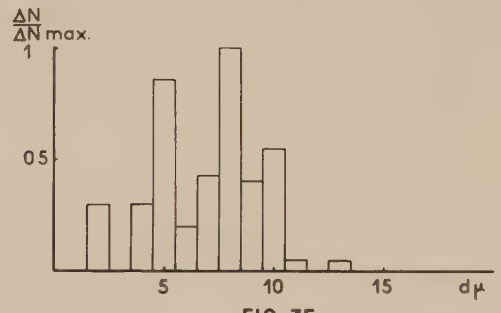


FIG 35

l'élimination de ces petites gouttes nous semble justifiée.

Les autres répartitions granulométriques rapportées dans le tableau 52 correspondent à plusieurs "cycles" observés pendant ces deux expériences. Elles mettent en évidence des différences de structures suivant les masses d'air étudiées (fig. 34 et 35).

Les concentrations en gouttes varient certainement d'un "cycle" à l'autre mais il ne nous a pas été possible de calculer les valeurs relatives à chaque cycle. Les concentrations que nous rapportons sont des valeurs moyennes qui correspondent aux dépouillements d'ensemble des deux expériences. Précisons qu'il n'a été tenu compte que des volumes d'air brouillardeux et non pas de l'air aspiré entre deux

aux dépouillements d'ensemble des deux expériences. Précisons qu'il n'a été tenu compte que des volumes d'air brouillardeux et non pas de l'air aspiré entre deux cycles.

N° g/cm^3		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
201 A 390	a	44,5	3,33	3,5	5,8	7,83	7,42	9,25	7,22	5,8	4,09	1,83	0,92	0,5		
	b	1	0,07	0,08	0,13	0,18	0,17	0,21	0,16	0,13	0,09	0,04	0,02	0,01		
201 B 379	a	25	1,66	2,5	3,2	5,83	6,85	6	3,77	5,4	1,81	0,91	0,38	0,14		
	b	1	0,07	0,10	0,13	0,23	0,15	0,24	0,15	0,22	0,07	0,04	0,01	0,01		
202	a	9		1	0,4	1,66	1	1,75	1,11	1,3	0,27	0,25	0,07			
	b	1		0,11	0,04	0,18	0,11	0,19	0,12	0,14	0,03	0,03	0,01			
203	a	10	0,33		0,80	1,5	0,85	1,12	1	1,3	0,45	0,41	0,23	0,07	0,07	0,06
	b	1	0,33		0,08	0,15	0,09	0,11	0,10	0,13	0,05	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01
204	a	2			0,4	0,66	0,85	1,62	0,66	1,1	0,45	0,08	0,08			
	b	1			0,2	0,33	0,42	0,81	0,33	0,55	0,22	0,04	0,04			
205 A 366	a	19,5	6,6	4	7	5,66	10,4	8,12	4,33	4,3	1,45	0,83	0,31			
	b	1	0,33	0,20	0,36	0,29	0,53	0,41	0,22	0,22	0,07	0,04	0,01			
205 B 329	a	14	1,66	2,75	5,6	4	6,57	7,12	3,55	3,7	0,91	0,41	0,15			
	b	1	0,11	0,19	0,4	0,28	0,47	0,51	0,25	0,26	0,07	0,03	0,01			
206	a	4,5		0,5	1,6	0,83	2,42	2,87	1,44	1,4	0,63	0,25				
	b	1		0,11	0,35	0,18	0,53	0,63	0,32	0,31	0,14	0,06				
207	a	2,5	0,66	1,25	1,2	0,33	0,28	0,37	0,33	0,20			0,08			
	b	1	0,26	0,50	0,48	0,13	0,11	0,14	0,13	0,08			0,03			
208	a	0,50		0,50	1,4	0,33	0,71	1,62	0,66	0,90	0,09		0,08			
	b	0,30		0,30	0,86	0,20	0,43	1	0,40	0,55	0,05		0,05			
209	a	5,5	0,33	0,25	1,2	2	2,57	1,37	0,55	0,50	0,09	0,08				
	b	1	0,06	0,05	0,21	0,36	0,46	0,24	0,10	0,09	0,02	0,01				

Tableau 52

HETEROGENEITE HYGROMETRIQUE

L'élimination systématique des gouttes apparaissant sur l'emplacement de gouttes évaporées n'est justifiée que si ces nouvelles gouttes se sont formées à partir des résidus laissés par celles précédemment captées. On est ainsi conduit à poser le problème de l'homogénéité hygrométrique d'une masse nuageuse. Si l'humidité relative à l'intérieur d'un nuage est inférieure ou juste égale à 100%, seuls les résidus hygroscopiques pourront redonner des gouttes. Si l'air brouillardeux présente des sursaturations locales les résidus insolubles seront susceptibles de donner, eux aussi, des gouttelettes.

Un examen minutieux des films nous a permis de suivre l'emplacement de quelques gouttes. Le déplacement de certains fils de la grille rend ce travail délicat en faisant perdre parfois le repérage exact des zones observées. La confrontation des observations effectuées sur 14 emplacements de gouttes et durant 505 clichés successifs, ne fournit aucun renseignement précis. Au même instant certaines traces sont en voie de grossissement alors que d'autres s'évaporent. Nous n'avons jamais constaté le grossissement progressif d'une goutte jusqu'à son diamètre initial. Le diamètre maximum atteint par une trace est de l'ordre de 2 à 3 microns, sans que cette détermination puisse être précise, ces traces étant généralement très floues.

Il arrive fréquemment qu'une goutte dont la trace est invisible sur un cliché, apparaisse brusquement sur le cliché suivant avec un diamètre au moins égal à son diamètre initial. Un tel grossissement, à partir des résidus, s'interpreterait en admettant que l'air aspiré présente une sursaturation importante. Dans ce cas tous les résidus ainsi que les gouttes captées par les fils devraient grossir sensiblement au même instant. Or il n'en est rien : généralement ce phénomène n'intéresse qu'une seule goutte. Nous n'avons constaté qu'une seule fois le grossissement de 3 gouttes s'échelonnant sur 3 clichés successifs, parallèlement une goutte de 10 microns apparaît sur l'emplacement d'une ancienne goutte. Ces brusques grossissements sont vraisemblablement dus à la captation d'une nouvelle goutte.

Nous avons souvent constaté que certaines portions de fils semblent présenter des zones de captation priviligiées, car plusieurs gouttes apparaissent successivement au même emplacement.

L'ensemble de ces observations permet de conclure que dans les nuages que nous avons étudiés il n'existait que de très faibles sursaturations puisqu'elles n'intéressent qu'un petit nombre de noyaux, ou bien, si l'humidité est égale à 100%, les résidus des gouttes sont rarement hygroscopiques, ou bien encore que les vites-

ses de grossissement des gouttes sont faibles même dans un air saturé ou sursaturé en vapeur d'eau.

Diamètre à 98%	Diamètre dans le nuage	Diamètre théorique à 100%
1	5	3,03
1,5	7	5,5
1,5	18	5,5
2	6	8,3
3	9	15,3
3,5	6	19,25
3,5	7,5	19,25
3,5	18	19,25
4,5	12	27,7
5	13	32,5
7,5	17	58,9

Tableau 53

Au cours d'une autre série d'expériences nous avons porté, en laboratoire, à 98% d'humidité relative la grille de fils utilisée pour des prélèvements dans un nuage. Le film microcinématographique correspondant au prélèvement permet de connaître le diamètre des gouttes au moment de leur captation ainsi que leur emplacement sur la grille de fils. Le tableau 53 rapporte les diamètres des gouttes à 98% d'humidité relative, leur diamètre au moment de leur captation et le diamètre qu'elles devraient théoriquement avoir à 100% d'humidité. Signalons que sur 39 gouttes observées sur la grille, onze seulement ont redonné des gouttes à 98% d'humidité relative.

Ces résultats permettent de penser que l'humidité à l'intérieur du nuage est très variable ou alors que les gouttes ne sont pas en équilibre hygrométrique avec l'air ambiant. Toutefois trois des onze gouttes avaient, dans le nuage, un diamètre supérieur à la valeur théorique d'équilibre à 100%.

CONCLUSIONS

Tous les brouillards que nous avons étudiés étaient vraisemblablement instables, soit en cours de formation, soit en voie de dissipation. Il peut donc paraître surprenant que, dans ces conditions, les répartitions granulométriques des gouttes aient la même allure dans tous les cas. La température, le nombre de noyaux de condensation, le taux de sursaturation de l'air, ne jouent pas apparemment un rôle fondamental. Ces résultats conduisent à penser que l'interprétation des courbes de répartition des gouttes ne doit pas être recherchée dans un équilibre entre phases de l'aérosol, mais vraisemblablement dans le processus thermocinétique de condensation de la vapeur d'eau.

Si cette conclusion est exacte, on doit s'attendre à retrouver la répartition granulométrique habituelle des gouttes pour un brouillard de gouttes d'eau pure, formé dans un air d'humidité relatife inférieure à 100% donc constituant un brouillard instable. Nous avons pulvérisé dans ce but de l'eau pure à l'aide d'un pulvérisateur à grand débit, dans un laboratoire où l'humidité relative de l'air est de 72%. Le prélèvement est effectué par microcinématographie, à une distance du pulvérisateur telle que les gouttes soient entourées d'air à une humidité relative peu différente de 72%. La courbe de répartition granulométrique caractéristique du pulvérisateur a été déterminée au préalable en pulvérisant une solution de chlorure de magnésium de concentration telle qu'elle soit en équilibre de tension de vapeur avec l'atmosphère ambiante.

Alors que cette courbe (fig. 36) est constamment croissante vers les petits diamètres, la répartition granulométrique des gouttes d'eau pure (tableau 54 et figure 37) présente la même allure que pour les brouillards (naturels ou artificiels), avec un maximum très accentué vers 4 microns de diamètre.

La modification de structure du brouillard ne peut s'expliquer que par une différence des vitesses d'évaporation des gouttelettes d'eau. Connaissant la cadence

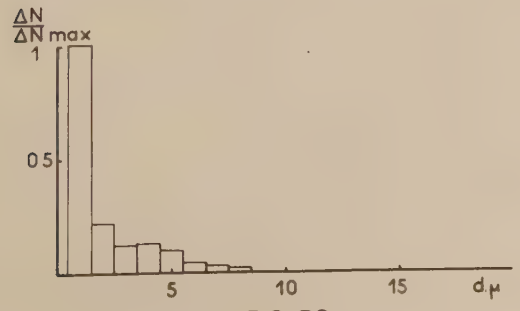


FIG. 36

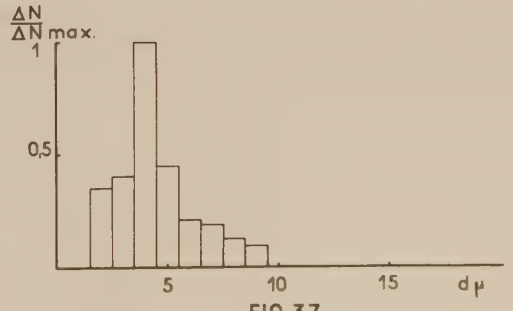


FIG. 37

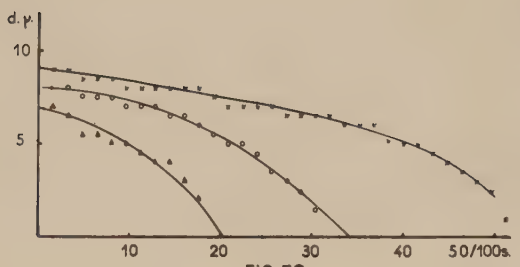


FIG 38

de prise de vues microcinématographiques (64 images/seconde) il est possible de déterminer la durée d'évaporation de gouttes de diamètres différents. La figure 38 indique l'allure du phénomène. Inversement, l'expérience montre que la vitesse de grossissement d'une goutte est d'autant plus faible que son diamètre est plus grand (première partie page 79). La connaissance précise des vitesses de grossissement de gouttes placées dans un air saturé ou sursaturé et des vitesses d'évaporation de gouttes en fonction de leurs diamètres et de l'humidité relative de l'air ambiant, présenterait donc une grande importance. Malheureusement cette étude est extrêmement difficile. D'une part la perturbation ap-

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
210	à	2,5	6	8,2	7,4	3,3	3	3,5	1,8	2
	b	0,3	0,73	1	0,90	0,40	0,36	0,42	0,22	0,24
211	a	2	2,3	5,7	2,6	1,2	1,1	0,75	0,55	
	b	0,35	0,40	1	0,45	0,21	0,19	0,13	0,09	
212	a	2	6	6	2,2	1,7	0,3	0,5		0,2
	b	0,33	1	1	0,36	0,28	0,05	0,08		0,03
213	a	0,5	2,6	5	3	2,5	3	1	1,1	0,3
	b	0,1	0,52	1	0,6	0,5	0,6	0,2	0,22	0,06
214	a	0,5	0,6	0,75	1	0,17	0,14	0,12	0,5	0,2
	b	0,5	0,6	0,75	1	0,17	0,14	0,12	0,5	0,2

Tableau 54

portée par le dispositif de fixation de la goutte est inconnue et vraisemblablement grande. D'autre part, il est difficile de connaître avec précision les conditions expérimentales lorsque l'on atteint des humidités égales ou supérieures à la saturation. Enfin les difficultés sont encore accrues en raison des très petits diamètres des gouttes à mesurer.

Troisième Partie

RECHERCHE D'UNE INTERPRETATION THEORIQUE DE LA MICROSTRUCTURE DES BROUILLARDS

A - Etude de la formation de gouttes isolées

B - Etude d'un ensemble de gouttelettes

C - Confrontation des résultats expérimentaux et théoriques

INTRODUCTION

L'interprétation théorique des structures granulométriques des nuages se heurte à deux difficultés principales. En premier lieu les relations théoriques qu'il est possible d'établir sont toujours des relations d'équilibre entre les phases en présence. Or les prélèvements effectués dans les nuages laissent penser que cet état d'équilibre n'est sans doute jamais atteint. En second lieu, les résultats théoriques sont comparés aux prélèvements effectués dans un nuage dont on ignore les conditions physiques de formation et d'évolution. Il est en effet impossible de connaître avec précision : la valeur de l'humidité relative de l'air, la concentration, la répartition granulométrique et la nature des noyaux de condensation au moment où le brouillard a pris naissance. De plus, les résultats correspondent au prélèvement d'un assez grand volume d'air brouillardeux qui peut comprendre des masses d'air d'origines et de degrés d'évolution différents.

Les tentatives d'interprétation théorique sont généralement abordées par l'étude des conditions d'équilibre de gouttes isolées. Ces conditions d'équilibre ont été étudiées particulièrement par KOHLER (1950) pour des gouttes formées en l'absence de noyaux de condensation ou sur des noyaux hygroscopiques ou insolubles. Ces résultats sont ensuite appliqués à l'ensemble des noyaux de condensation supposés présents dans l'air. Afin de rendre possibles les calculs numériques, il est nécessaire de fixer un certain nombre de conditions. En particulier, les auteurs se placent dans le cas où la sursaturation initiale est supposée rester constante durant la formation du brouillard. On suppose ainsi (HOWELL 1949) que l'abaissement de température de la masse nuageuse, par détente adiabatique, compense exactement l'abaissement de pression de vapeur dû à la condensation. Les structures granulométriques sont alors fonction : soit du taux de sursaturation (HOWELL - 1949), soit de la vitesse de grossissement des gouttes et de la durée de leur séjour dans le nuage (BEST - 1951). Les résultats ainsi obtenus correspondent à des conditions de formation qui ne sont sans doute jamais exactement réalisées dans la nature.

Nous chercherons à interpréter le processus de condensation de la vapeur d'eau dans l'atmosphère à partir des structures granulométriques des brouillards artificiels. Ils permettent d'accéder au phénomène initial de la condensation puisque les prélèvements sont effectués au fur et à mesure de leur formation et dans des conditions qu'il est possible de faire varier.

Nous établirons tout d'abord les conditions nécessaires à l'équilibre hygrométrique de gouttes isolées. Nous attacherons une importance particulière au

problème des gouttes formées sur des noyaux hygroscopiques et de leurs rayons d'équilibre à 100% d'humidité relative. Les valeurs numériques ainsi déterminées permettront de montrer que les structures granulométriques des brouillards ne sont pas dûes à la mise en équilibre hygrométrique des noyaux hygroscopiques à 100% d'humidité.

Nous étudierons ensuite les répartitions granulométriques obtenues par la mise en équilibre d'un ensemble de gouttes, d'une part dans le cas où la pression de vapeur d'eau reste constante, et d'autre part dans le cas où la masse totale de vapeur d'eau reste constante.

Pour la signification des différents symboles utilisés au cours de cet exposé, nous renvoyons le lecteur au tableau récapitulatif situé à la fin de cette 3ème partie.

Chapitre A

ETUDE DE LA FORMATION DE GOUTTES ISOLEES

Gouttes formées sur des noyaux hygroscopiques

Etude de quelques cas particuliers

INTRODUCTION

Pour étudier diverses conditions de formation et de stabilité d'une goutte isolée, nous admettrons que la masse d'eau condensée sur la goutte est négligeable vis à vis de la masse totale de vapeur d'eau. Ceci revient à supposer que la condensation ne modifie pas la valeur de l'humidité relative au voisinage de la goutte. Nous admettrons de plus que la goutte est électriquement neutre à l'origine et qu'il n'apparait pas de charges électriques au cours de la condensation. Une étude particulière sera consacrée à l'influence des charges électriques.

Nous pourrons ainsi aborder d'une manière simple le problème de l'équilibre d'une goutte formée sur un noyau de condensation hygroscopique et rechercher principalement la valeur de son rayon d'équilibre à 100% d'humidité relative. Nous envisagerons ensuite les possibilités de formation des gouttes d'eau pure ainsi que le rôle éventuellement joué par des particules insolubles.

GOUTTES FORMEES SUR DES NOYAUX HYGROSCOPIQUES

FORMULE GENERALE

Le potentiel thermodynamique total d'un volume d'air contenant une goutte formée sur un noyau de condensation hygroscopique est la somme des potentiels thermodynamiques de la vapeur, de l'eau constituant la goutte, du sel correspondant au noyau de condensation et de l'énergie de formation de la goutte de solution saline. Désignons par G ce potentiel thermodynamique total :

$$G = n\mu + n' \mu'_1 + n''\mu''_1 + 4\pi\sigma' r^2 \qquad (1)$$

Les potentiels thermodynamiques de l'eau et du sel dans la goutte peuvent s'écrire :

$$\mu'_1 = \mu'_2 + k\,T\,\mathrm{Log}\,\frac{n'}{n' + n''} \qquad (2)$$

$$\mu''_1 = \mu''_2 + k\,T\,\mathrm{Log}\,\frac{n''}{n' + n''} \qquad (3)$$

La condition d'équilibre de l'ensemble goutte-vapeur s'obtient en écrivant que $\Delta G = O$ et en remarquant que n'' est constant et $\partial n = - \partial n'$. On a alors :

$$\mu - \mu'_2 = k\,T\,\mathrm{Log}\,\frac{n'}{n' + n''} + 4\,\pi\,\frac{\partial(\sigma' r^2)}{\partial n'} \qquad (4)$$

mais $$\mu - \mu'_2 = k\,T\,\mathrm{Log}\,\frac{p}{p_o} \qquad (5)$$

d'où $$\mathrm{Log}\,\frac{p}{p_o} = \mathrm{Log}\,\frac{n'}{n' + n''} + 4\,\pi\,\frac{\partial(\sigma' r^2)}{\partial n'} \cdot \frac{1}{kT} \qquad (6)$$

Nous admettrons dans ce qui suit que le noyau de condensation est constitué par du sel marin. La tension superficielle de la solution saline qui constitue la goutte est fonction de la température et de la concentration et peut être exprimée par :

$$\sigma' = \sigma\left(1 + 0{,}0756\,\frac{m}{r^3}\right) \qquad (7)$$

où $\sigma = 137,048 \ (1 - 0,0016 \ T)$

ce qui donne $\sigma = 77,18$ dynes/cm à $T = 273°K$.

En adoptant les valeurs numériques calculées par KOHLER (1950) la relation (6) s'écrit :

$$\text{Log} \frac{p}{p_o} = \text{Log} \frac{r^3 - Am}{r^3 - Bm} + \frac{2 \sigma M}{R T r} \left(1 - D \frac{m}{r^3} \right) \qquad (8)$$

avec $A = 0,0818$
$B = 0,02274$
$D = 0,0378$

La relation (8) permet de calculer, pour des noyaux salins de masses différentes et pour différentes valeurs de r, l'humidité relative p/p_o d'équilibre de la goutte. Le tableau 55 donne les humidités d'équilibre, en fonction du rayon pour des gouttes formées sur des noyaux de condensation de sel marin de 10^{-16}, 10^{-14}, et 10^{-12} gramme. Pour des noyaux de condensation de masse inférieure à 10^{-16} gramme l'équation d'équilibre doit tenir compte de l'effet d'adsorption (TSUJI - 1951). La concentration en sel varie, en effet, au voisinage de la surface de la goutte. Sa concentration réelle est alors :

$$C = \frac{3 (m - 4 \pi r^2 \alpha)}{4 \pi r^3}$$

où α est le coefficient d'adsorption donné par la formule de Gibbs :

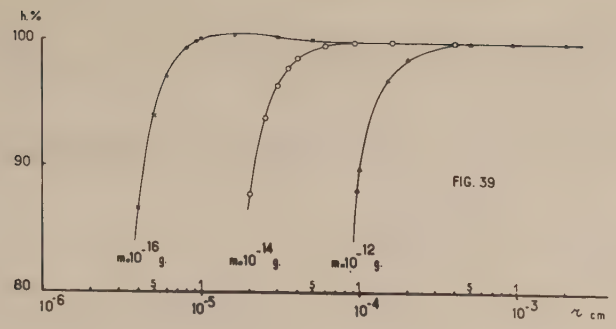
$$\alpha = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c}$$

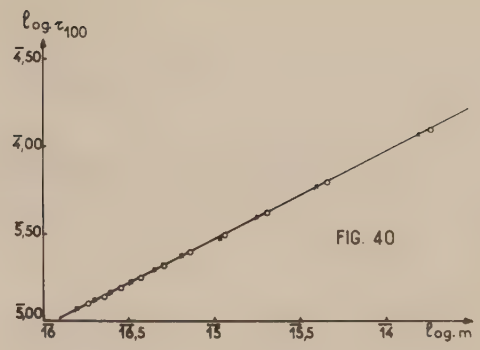
α est négatif pour des solutions minérales. L'effet d'adsorption peut devenir très grand lorsque la masse du noyau salin est très faible. Il est cependant probable que cet effet est négligeable pour les noyaux de condensation intervenant dans le processus de condensation de la vapeur d'eau dans l'atmosphère.

La figure 39 représente les courbes de variation de l'humidité relative d'équilibre en fonction du rayon des gouttes, pour les trois noyaux salins envisagés (tableau 55). On constate que ces courbes présentent un maximum pour une valeur r_c du rayon de la goutte. Cette valeur r_c partage le domaine d'existence de la goutte en deux régions :

- la première où r varie de r_o (rayon de la goutte à l'humidité relative critique) à r_c correspond à un équilibre stable. Supposons en effet que la goutte perde quelques molécules d'eau, sa concentration saline augmentant, son humidité relative diminue. Si l'humidité extérieure reste constante, la goutte se remet en équilibre hygrométrique par condensation de vapeur d'eau.

- dans la deuxième région (r supérieur à r_c) l'équilibre est instable. En effet si la goutte perd quelques molécules d'eau, son rayon diminue et en raison de l'augmentation de la courbure de sa surface son humidité augmente et devient supérieure à l'humidité extérieure. La goutte tend à s'évaporer de plus en plus rapidement, jusqu'à ce que son rayon atteigne la valeur qui correspond à l'équilibre de la goutte dans la première région.





$m = 10^{-16}$ g		$m = 10^{-14}$ g		$m = 10^{-12}$ g	
r cm	h%	r cm	h%	r cm	h%
4.10^{-6}	86,71	$1,7.10^{-5}$	80,15	8.10^{-5}	80,58
5.10^{-6}	94,00	2.10^{-5}	87,82	$9,5.10^{-5}$	88,24
6.10^{-6}	97,18	$2,5.10^{-5}$	93,86	1.10^{-4}	89,89
8.10^{-6}	99,47	3.10^{-5}	96,53	$1,5.10^{-4}$	97,01
$9,23.10^{-6}$	100	$3,5.10^{-5}$	97,92	2.10^{-4}	98,76
1.10^{-5}	100,18	4.10^{-5}	98,67	4.10^{-4}	99,86
$1,5.10^{-5}$	100,51	6.10^{-5}	99,72	6.10^{-4}	99,97
$1,59.10^{-5}$	100,55	$9,23.10^{-5}$	100	$9,23.10^{-4}$	100
3.10^{-5}	100,37	1.10^{-4}	100,01	$1,59.10^{-3}$	100,005
5.10^{-5}	100,23	$1,59.10^{-4}$	100,05	2.10^{-3}	100
7.10^{-5}	100,17	3.10^{-4}	100,04		
5.10^{-4}	100,02	5.10^{-4}	100		

Tableau 55

Ainsi une goutte dont le rayon a dépassé la valeur critique r_c pourra croître théoriquement indéfiniment, si l'humidité extérieure reste constante. Cependant ce processus ne doit se produire dans la nature que dans des cas extrêmement rares, du fait que la condensation a pour conséquence de faire baisser l'humidité relative de l'air qui entoure la goutte.

CALCUL DU RAYON D'EQUILIBRE A 100%

Si l'humidité relative est de 100%, p/p_o est égal à 1, et la relation (8) s'écrit alors :

$$r_{100} = K \frac{1 - D x}{\text{Log} \frac{1 + Bx}{1 - Ax}} \qquad (9)$$

avec $K = \frac{2\,\sigma\,M}{RT}$ et en posant $x = \frac{m}{r^3}$

x représente à une constante près la concentration de la goutte en grammes de sel par cm3 de solution puisque :

$$C = \frac{3\,m}{4\,\pi\,r^3} = \frac{3}{4\,\pi} \cdot x$$

A 100% d'humidité relative la concentration de la solution saline des gouttes est très faible, ce qui implique que x est très petit. La relation (9) peut alors s'écrire :

$$r = \frac{K\,(1 - Dx)}{(A+B)\,x} \# \frac{K}{(A+B)\,x} \qquad (10)$$

Le tableau 56 donne les valeurs du rayon d'équilibre à 100% d'humidité relative de gouttes formées sur des noyaux de condensation de sel marin de différentes masses.

m	r_{100}	m	r_{100}
$1,60.10^{-16}$	$1,17.10^{-5}$	$1,78.10^{-15}$	$3,90.10^{-5}$
$1,98.10^{-16}$	$1,30.10^{-5}$	$4,00.10^{-15}$	$5,85.10^{-5}$
$2,49.10^{-16}$	$1,46.10^{-5}$	$1,60.10^{-14}$	$1,17.10^{-4}$
$3,26.10^{-16}$	$1,67.10^{-5}$	$6,4.10^{-14}$	$2,34.10^{-4}$
$4,45.10^{-16}$	$1,95.10^{-5}$	$1,60.10^{-12}$	$1,17.10^{-3}$
$6,40.10^{-16}$	$2,34.10^{-5}$	$6,40.10^{-12}$	$2,34.10^{-3}$
$1,01.10^{-15}$	$2,93.10^{-5}$	$1,60.10^{-10}$	$1,17.10^{-2}$

Tableau 56

La figure 40 correspond à la courbe log r_{100} en fonction de log m. Cette courbe permet de déterminer directement la valeur du rayon d'équilibre à 100% d'humidité d'une goutte formée sur un noyau de sel marin de masse donnée.

CALCUL DU RAYON CRITIQUE r_c ET DE LA SURSATURATION CORRESPONDANTE

L'équation (8) permet de calculer la valeur critique du rayon de la goutte en remarquant que cette valeur correspond à p/p_o maximum. Nous obtenons alors :

$$\frac{3\,r^2}{r^3 - Am} - \frac{3\,r^2}{r^3 + Bm} - \frac{4\,K}{r^5}(r^3 - Dm) + \frac{K}{r^4}3\,r^2 = 0 \qquad (11)$$

en posant $K = \frac{2\ \sigma\ M}{RT}$ et $x = \frac{m}{r^3}$

il vient, après simplification :

$$r_c = \frac{K\ (1 - Ax)\ (1 + Bx)\ (1 - 4\ Dx)}{3\ (A + B)\ x} \qquad (12)$$

Puisque x est très petit :

$$r_c = \frac{K}{3\ (A + B)\ x}\ (1 - Ax + Bx - 4\ Dx) \qquad (13)$$

En posant : $X = A - B + 4\ D$

$$r_c = \frac{K}{3\ (A + B)\ x} - \frac{K\ X}{3\ (A + B)} \qquad (14)$$

Le terme $K\ X/3\ (A + B)$ est négligeable devant $K/3\ (A + B)\ x$ pour des valeurs de x suffisamment petites, ce qui conne :

$$r_c \# \frac{K}{3\ (A + B)\ x} \qquad (15)$$

Pour calculer la sursaturation $\Delta\ h$, remarquons que dans la mesure où x est petit :

$$\text{Log}\ \frac{1 - Ax}{1 + Bx} \simeq - (A + B)\ x$$

et (8) s'écrit :

$$\text{Log}\ \frac{p}{p_o} = \Delta h = - (A + B)\ x + \frac{K}{r_c}\ (1 - Dx) \qquad (16)$$

en tenant compte de (15) :

$$\Delta h = 3\ (A + B)\ (1 - Dx)\ x - (A + B)\ x$$

d'où : $\Delta h \# 2\ (A + B)\ x$ (17)

A partir des relations (15) et (17) il est possible de calculer les valeurs de r_c et le Δh correspondant en fonction de x, ou encore en fonction de la masse m du noyau salin. Le tableau 57 donne quelques résultats numériques, la figure 41 montre la variation de log r_c en fonction de log m, et la figure 42 représente h en fonction de log r_c.

RAPPORT DE GROSSISSEMENT D'UNE GOUTTE ENTRE UNE HUMIDITE RELATIVE DONNEE ET 100%

Nous choisirons une humidité relative de référence voisine de 100% afin que le facteur d'ionisation puisse être considéré comme constant entre ces deux humidités. On a :

$$\frac{p}{p_o} = \left(1 - i\ \frac{n''}{n' + n''}\right) \exp.\ \frac{2\ \sigma\ M}{R\ T\ r} \qquad (18)$$

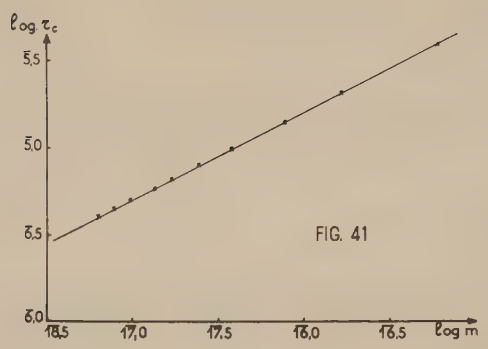


FIG. 41

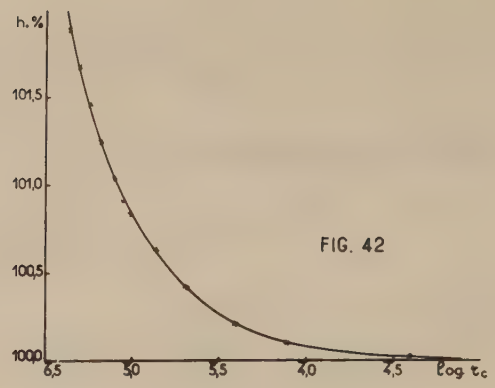


FIG. 42

r_c	m	Δ h	h%
$3,98.10^{-6}$	$6,30.10^{-18}$	0,0209	102,09
$4,42.10^{-6}$	$7,77.10^{-18}$	0,0188	101,88
$4,96.10^{-6}$	$9,76.10^{-18}$	0,0167	101,67
$5,76.10^{-6}$	$1,34.10^{-17}$	0,0146	101,46
$6,59.10^{-6}$	$1,72.10^{-17}$	0,0125	101,25
$7,90.10^{-6}$	$2,47.10^{-17}$	0,0104	101,04
$9,84.10^{-6}$	$3,81.10^{-17}$	0,0084	100,84
$1,38.10^{-5}$	$7,88.10^{-17}$	0,0063	100,63
$2,03.10^{-5}$	$1,67.10^{-16}$	0,0042	100,42
$3,91.10^{-5}$	$5,99.10^{-16}$	0,0021	100,21
$7,82.10^{-5}$	$2,39.10^{-15}$	0,00104	100,10
$3,91.10^{-4}$	$5,96.10^{-14}$	0,00021	100,02
$7,81.10^{-4}$	$2,38.10^{-13}$	0,00010	100,01
$3,90.10^{-3}$	$5,95.10^{-12}$	0,00002	100,002

Tableau 57

ou $$\frac{p}{p_o} \simeq (1 - i \frac{n''}{n' + n''}) (1 + \frac{2 \sigma M}{R T r})$$

$$h (1 + i \frac{n''}{n' + n''}) = 1 + \frac{2 \sigma M}{R T r}$$

d'où, à l'humidité h : $$1 - h = h\, i \frac{n''}{n' + n''} - \frac{2 \sigma M}{R T r} \qquad (19)$$

et à 100% : $$0 = h\, i \frac{n''}{n'_{100} + n''} - \frac{2 \sigma M}{R T r_{100}} \qquad (20)$$

On peut admettre qu'à des humidités voisines de 100% n'' est très inférieur à n'. Par exemple, pour NaCl à h = 98%, n'' = 0,6 mole et n' = 55,55 moles. Il vient alors :

$$1 - h = h\, i \frac{n''}{n'} - \frac{2\,\sigma M}{R\,T\,r} \qquad (21)$$

$$hi \frac{n''}{n'_{100}} = \frac{2\,\sigma M}{R\,T\,r_{100}} \qquad (22)$$

ce qui donne, en remarquant que $\frac{n''}{n'_{100}} = \left(\frac{r}{r_{100}}\right)^3$

$$1 - h = \left(\frac{r_{100}}{r}\right)^3 \frac{2\,\sigma M}{R\,T\,r_{100}} - \frac{2\,\sigma M}{R\,T\,r} \qquad (23)$$

et finalement :

$$\frac{r_{100}}{r} = \sqrt{1 + \frac{R\,T\,(1-h)}{2\,\sigma M}} \cdot r \qquad (24)$$

Il est à remarquer que la relation (24) est indépendante de la nature chimique de la solution qui constitue la goutte. Elle est de plus valable dans tous les cas où l'humidité de référence est suffisamment voisine de 100%. Le tableau 58 donne les rapports de grossissement entre 98% et 100% pour des gouttes formées sur des noyaux de NaCl de différentes masses. Les calculs sont effectués en admettant pour σ et M les valeurs de l'eau pure.

On peut se demander quel est l'ordre de grandeur de l'influence de la température sur la valeur de ces rapports de grossissement. Nous avons déjà montré que l'humidité relative h est pratiquement indépendante de la température dans un large domaine, donc seuls T et σ varient.

Posons : $$Z = \frac{r_{100}}{r_{98}}$$

Nous avons alors, d'après (24) :

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \frac{1}{2}\frac{\Delta T}{T} - \frac{1}{2}\frac{\Delta \sigma}{\sigma} \qquad (25)$$

avec pour l'eau : $\sigma = 137,048\,(1 - 0,0016\,T)$

d'où $$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = -\frac{0,0016\,\Delta T}{1 - 0,0016\,T}$$

(25) devient alors :

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \frac{1}{2}\,\frac{\Delta T}{T\,(1 - 0,0016\,T)} \qquad (26)$$

Prenons T = 273°K et Δ T = 27,3°K

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \frac{1}{20} \cdot \frac{1}{0,5632} = \frac{1}{11,26}$$

Nous pouvons donc admettre que des variations de température de 10% entrainent des variations de r_{100}/r_{98} de 10% également.

RAPPORTS DE GROSSISSEMENT ENTRE UNE HUMIDITE DONNEE ET UNE HUMIDITE TRES VOISINE DE 100%

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux, obtenus au laboratoire calculons les rapports de grossissement de gouttes étalonnées à 98% et placées

$r_{98} \cdot 10^{-4}$ cm	r_{100}/r_{98}	$r_{100} \cdot 10^{-4}$ cm	m(g)
0,1	1,62	0,16	$145,3.10^{-18}$
0,2	2,16	0,43	$116,2.10^{-17}$
0,3	2,43	0,73	$392,3.10^{-17}$
0,4	2,74	1,1	$930,0.10^{-17}$
0,5	3,03	1,51	$181,6.10^{-16}$
0,6	3,29	1,97	$313,8.10^{-16}$
0,7	3,52	2,46	$498,4.10^{-16}$
0,8	3,62	2,90	$744,0.10^{-16}$
0,9	3,83	3,45	$106,0.10^{-15}$
1	4,16	4,16	$145,3.10^{-15}$
2	6,14	12,3	$116,2.10^{-14}$
3	7,07	21,2	$392,3.10^{-14}$
4	8,15	32,6	$930,0.10^{-14}$
5	9,1	45,5	$181,6.10^{-13}$
6	9,95	59,7	$313,8.10^{-13}$
7	10,7	74,9	$498,4.10^{-13}$
8	11,5	92,0	$744,0.10^{-13}$
9	12,2	109,8	$106,0.10^{-12}$
10	12,3	128	$145,3.10^{-12}$
50	28,6	1430	$181,6.10^{-10}$
100	40,4	4040	$145,3.10^{-9}$
200	57,2	11440	$116,2.10^{-8}$

Tableau 58

à une humidité très voisine de 100%. Nous négligerons pour celà, en première approximation, l'effet de courbure. On a :

$$\frac{1 - h_{98}}{1 - h_x} = \frac{n'_x + n''}{n'_{98} + n''} \qquad (27)$$

Admettons que n'' est très inférieur à n', d'où :

$$\frac{1 - h_{98}}{1 - h_x} = \left(\frac{r_x}{r_{98}}\right)^3$$

donc :

$$\frac{r_x}{r_{98}} = \sqrt[3]{\frac{1 - h_{98}}{1 - h_x}} \qquad (28)$$

Cette relation est valable quel que soit r_{98} et h_x, sous réserve que h_x ne soit pas trop près de 100% et que r_{98} ne soit pas trop petit, pour que dans les deux cas l'effet de courbure puisse être négligé. Le tableau 59 donne les valeurs numériques des rapports de grossissement qui nous ont permis de calculer l'humidité relative maximum atteinte par les gouttes au cours de nos expériences (1ère partie) sur l'étude du comportement de particules hygroscopiques au voisinage de 100% d'humidité relative.

r_x/r_{98}	h_x %	r_x/r_{98}	h_x %
1	98	1,882	99,7
1,10	98,5	2,154	99,8
1,26	99	2,715	99,9
1,587	99,5	5,848	99,99
1,710	99,6	12,88	99,999

Tableau 59

ETUDE DE QUELQUES CAS PARTICULIERS

GOUTTES D'EAU PURE

C.T.R. WILSON a montré que pour des taux de détente supérieurs à 1,37 des gouttes d'eau pure peuvent prendre naissance en l'absence de noyaux de condensation et d'ions. Ce résultat s'explique en admettant que des collisions entre les molécules créeent des agrégats qui peuvent coexister et éventuellement grossir si leur rayon atteint ou dépasse une certaine valeur critique. Le nombre d'agrégats de rayon critique r_c par centimètre cube et par seconde est (BECKER et DORING - 1935).

$$J = \frac{h\,X\,v}{r_c} \left(\frac{3\,W_c}{\pi\,k\,T}\right)^{1/2} . \exp. \left(-\frac{W_c}{kT}\right) \qquad (29)$$

On constate que J croit rapidement lorsque la sursaturation augmente. VOLMER et FLOOD (1934) ont déterminé expérimentalement la valeur de la sursaturation p/p_o pour que la vitesse de nucléation soit de 1 goutte/cm3 seconde. Ils trouvent qu'à 261°K le rapport de sursaturation critique est 5,03 valeur qui est en bon accord avec la valeur théorique. Ce résultat montre que pour atteindre une faible cadence de formation de gouttes une sursaturation considérable est cependant nécessaire.

Lorsqu'une goutte de rayon r et contenant n' molécules d'eau s'est formée, le potentiel thermodynamique total est :

$$G = n\,\mu + n'\mu'_2 + 4\,\pi\,\sigma\,r^2 \qquad (30)$$

L'équilibre sera réalisé si $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \mu\,\delta n + \mu'_2\,\delta n' + 8\,\pi\,\sigma\,r\,\frac{\partial r}{\partial n'}\,\delta n' \qquad (31)$$

mais comme $\delta n = -\,\delta n'$

et $$n'\,v = \frac{4}{3}\,\pi r^3$$

(31) s'écrit : $$0 = \mu\,\delta n - \mu'_2\,\delta n - \frac{2\,\sigma\,v}{r}\,\delta n \qquad (32)$$

r cm	h%	r cm	h%
5.10^{-8}	1.164	1.10^{-5}	101,23
$7,5.10^{-8}$	513,6	$2,5.10^{-5}$	100,49
1.10^{-7}	341	$5,0.10^{-5}$	100,25
$2,5.10^{-7}$	163,3	$7,5.10^{-5}$	100,16
$5,0.10^{-7}$	128	1.10^{-4}	100,12
$7,5.10^{-7}$	117,8	$2,5.10^{-4}$	100,05
1.10^{-6}	113,1	$5,0.10^{-4}$	100,025
$2,5.10^{-6}$	105	$7,5.10^{-4}$	100,016
$5,0.10^{-6}$	102,5	$1,0.10^{-3}$	100,012
$7,5.10^{-6}$	101,7		

Tableau 60

d'où : $$\mu - \mu'_2 = \frac{2\,\sigma\,v}{r} = k\,T\,\mathrm{Log}\,\frac{p}{p_o}$$

et avec $\frac{k}{m'} = \frac{R}{M}$ et $v' = \frac{v}{m'} = \frac{1}{\rho}$ on a :

$$\mathrm{Log}\,\frac{p}{p_o} = \frac{2\,\sigma\,M\,v'}{R\,T\,r} \qquad (33)$$

A partir de la relation (33) qui n'est autre que la formule de KELVIN il est possible de calculer la sursaturation p/p_o nécessaire pour qu'une goutte d'eau pure de rayon r soit en équilibre hygrométrique. Le tableau 60 rapporte les valeurs calculées pour T = 273°K et σ = 77,18 dynes/cm. La comparaison des tableaux 60 et 57 permet de constater que pour une goutte d'eau pure de rayon supérieur à 5.10^{-5} cm environ, la sursaturation nécessaire à son équilibre est sensiblement identique à celle d'une goutte de solution saline ayant atteint le rayon critique de même valeur. Les conditions d'évolution de ces deux catégories de gouttes seront par suite sensiblement identiques.

INFLUENCE DES CHARGES ELECTRIQUES

La pression de vapeur d'eau à la surface d'une gouttelette d'eau pure portant q charges électriques est :

$$p = p_o \exp. \frac{M}{\rho RT} \left(\frac{2\,\sigma}{r} - \frac{q^2}{8\,\pi\,r^4} \right) \qquad (34)$$

q étant exprimé en U.E.S. C.G.S.

De même une goutte pourra se former sur une particule électrisée, si la sursaturation p/p_o atteint la valeur critique définie par la relation (34). Plutôt que de calculer cette sursaturation, nous avons calculé (Tableau 61) le nombre de charges électriques élémentaires nécessaires pour compenser l'effet de courbure de la surface de la goutte. En d'autres termes, c'est le nombre de charges élémentaires nécessaires pour qu'une goutte d'eau pure soit en équilibre hygrométrique à 100% d'humidité relative. Dans le cas d'une goutte formée sur un noyau de condensation

hygroscopiques le calcul montre que si le nombre de charges électriques reste faible, leur influence sur l'équilibre de la goutte est négligeable vis à vis de l'influence du sel dissous.

r (cm)	Nombre de charges élémentaires	r (cm)	Nombre de charges élémentaires
$5,0.10^{-8}$	1	$1,0.10^{-5}$	4.180
$7,5.10^{-8}$	3	$2,5.10^{-5}$	16.302
$1,0.10^{-7}$	4	$5,0.10^{-5}$	45.980
$2,5.10^{-7}$	16	$7,5.10^{-5}$	83.600
$5,0.10^{-7}$	46	$1,0.10^{-4}$	129.580
$7,5.10^{-7}$	84	$2,5.10^{-4}$	522.500
$1,0.10^{-6}$	130	$5,0.10^{-4}$	1463.000
$2,5.10^{-6}$	522	$7,5.10^{-4}$	2717.000
$5,0.10^{-6}$	1463	$1,0.10^{-3}$	4180.000
$7,5.10^{-6}$	2717		

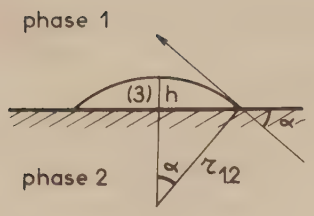
Tableau 61

Examinons les conditions d'évolution d'une goutte d'eau pure chargée électriquement. Considérons par exemple le cas d'une goutte portant 4 charges élémentaires. Cette goutte sera en équilibre à 100% lorsque son diamètre sera de 10^{-7} cm. Elle ne pourra grossir, l'humidité restant toujours égale à 100%, que si la condensation de la vapeur d'eau fait apparaître un nombre de charges électriques correspondant à l'augmentation de son rayon (tableau 61). Ainsi pour que cette goutte de 10^{-7} cm grossisse jusqu'à 10^{-6} cm il faudrait que la condensation fasse apparaître 126 charges élémentaires. Or l'expérience montre (DUBOIS et BARNAUD - 1962) que la condensation de vapeur fait très peu varier la grandeur de la charge portée par une goutte.

Il est donc peu probable qu'une goutte formée sur un ion puisse atteindre un diamètre comparable à celui d'une goutte de brouillard. De plus, le nombre de noyaux de condensation portant plusieurs charges électriques est très faible (WRIGHT 1936). On peut en conclure que les gouttes formées sur ces noyaux doivent jouer un rôle négligeable dans le processus de condensation de la vapeur d'eau dans l'atmosphère.

CONDENSATION PAR DES PARTICULES INSOLUBLES

Considérons tout d'abord le cas d'un germe lenticulaire d'eau (phase 3) formé sur la surface, supposée plane, d'un solide (phase 2) placé dans de l'air où règne une pression partielle de vapeur d'eau p_1 (phase 1). Désignons par p_3 la



pression partielle de vapeur d'eau et par V_3 le volume de la phase 3, par σ_{13} σ_{23} σ_{12} et S_{13}, S_{23}, S_{12} respectivement les tensions superficielles et les aires des surfaces séparant les phases 1 et 3, 2 et 3, 1 et 2.
L'énergie nécessaire à la formation du germe est :

$$W = -(p_3 - p_1) V_3 + \sigma_{13} S_{13} + \sigma_{23} S_{23} - \sigma_{12} S_{12} \qquad (35)$$

En désignant par α l'angle de raccordement de la surface 13 de la lentille avec la surface du solide, on a :

$$\sigma_{12} = \sigma_{23} + \sigma_{13} \cos \alpha \qquad (36)$$

En remarquant que : $S_{12} = S_{23}$ puisque S_{12} représente la portion de surface 12 qui remplace la lentille d'eau lorsque celle-ci n'existe pas, la relation (35) s'écrit :

$$W = \frac{1}{3} (\sigma_{13} S_{13} + \sigma_{23} S_{23} - \sigma_{12} S_{12})$$

qui donne :

$$W = \frac{\sigma_{13}}{3} (S_{13} - S_{23} \cos \alpha) \qquad (37)$$

Mais :

$$S_{13} = 2 \pi r_{13}^2 (1 - \cos \alpha)$$

$$S_{23} = \pi r_{13}^2 \sin^2 \alpha$$

d'où :

$$W = \frac{1}{3} \pi r_{13}^2 \sigma_{13} (2 - 2 \cos \alpha - \cos \alpha \sin^2 \alpha) \qquad (38)$$

Rappelons que l'énergie de formation d'une goutte d'eau pure est :

$$W = \frac{4}{3} \pi r_{13}^2 \sigma_{13} \qquad (39)$$

En comparant les relations (38) et (39) on constate que l'énergie de formation d'un germe à la surface d'un solide est plus faible que celle nécessaire à la formation d'une goutte d'eau pure (DEFAY et PRIGOGINE 1951). Ceci explique que la présence de poussières favorise la condensation de la vapeur d'eau dans un air sursaturé.

L'énergie de formation d'un germe sur un solide dépend de l'angle α. La présence de pores à la surface du solide peut faciliter encore la condensation : d'une part en diminuant dans certains cas l'angle α, d'autre part, d'après la formule de KELVIN. :

$$\text{Log} \frac{p}{p_o} = - \frac{2 \sigma M v'}{R T r} \qquad (33)$$

la condensation pourra se produire dans des pores de rayon r à une pression p

inférieure à la pression de vapeur saturante p_o au-dessus d'une surface plane d'eau. Quand le ménisque a atteint le bord d'un pore toute nouvelle condensation diminue la courbure du ménisque. Parallèlement la pression de vapeur de l'eau condensée dans les pores augmente et tend vers la valeur p_o de la surface plane. Pour dépasser le stade de l'eau remplissant exactement les pores, une sursaturation en vapeur d'eau sera nécessaire. Nous sommes à ce moment là replacés dans le cas de la formation d'un germe sur une surface solide.

Les germes lenticulaires formés sur les diverses faces de la particule solide pourront grossir et entrer en coalescence. La particule solide sera alors à l'intérieur d'une sphère d'eau pure dont la pression partielle de vapeur d'eau est donnée par la formule de KELVIN (33). Une particule insoluble pourra donc amorcer la condensation à des humidités inférieures à p_o mais une fois la surface sphérique complètement formée, le noyau solide ne joue plus aucun rôle et les conditions d'équilibre et d'évolution de cette nouvelle goutte sont identiques à celle d'une goutte d'eau pure.

Chapitre B

ETUDE D'UN ENSEMBLE DE GOUTTELETTES

Cas où la pression de vapeur d'eau reste constante

Equilibre à température et masse totale de vapeur d'eau constantes

CAS OU LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU RESTE CONSTANTE

L'étude de l'équilibre d'un ensemble de gouttes dans un air où l'humidité est supposée rester constante, est complexe dans le cas général. Pour simplifier le problème il est possible de considérer : soit que les gouttes sont formées sur des noyaux salins de même masses, soit que les gouttes sont indépendantes les unes des autres, donc que l'équilibre de l'ensemble correspond à la mise en équilibre individuelle de chacune des gouttes.

KOHLER (1950) a étudié le cas des gouttes formées sur des noyaux salins identiques, nous résumerons brièvement ce travail. L'ensemble vapeur d'eau sel eau condensée, peut être considéré comme constituant une solution idéale, l'air ne servant que de support à cette "solution". Le problème consiste à déterminer le nombre de gouttes qui, à un potentiel thermodynamique donné de la vapeur, contiennent un nombre donné de molécules d'eau.

Le potentiel thermodynamique d'un tel système est :

$$G = \sum_{n'_i} n'_i \mu_{n'_i n''} N_{n'_i n''} \qquad (40)$$

$\mu_{n'_i n''_s}$ étant le potentiel chimique d'une goutte contenant n'_i molécules d'eau de la catégorie i et n'' molécules de sel.

$N_{n'_i n''}$ étant le nombre de gouttes par cm3 contenant n'_i molécules d'eau et n'' molécules de sel.

Le potentiel thermodynamique de la vapeur est :

$$G' = n \mu + k T n \operatorname{Log} \frac{n}{N + n} \qquad (41)$$

N désignant le nombre total de gouttes présentes dans 1 cm3.

Le potentiel thermodynamique d'une goutte d'eau contenant n'_i molécules d'eau et n'' molécules de sel est :

$$G_{n'_i n''} = G^o_{n'_i n''} + k T \log \frac{N_{n'_i n''}}{N + n} \qquad (42)$$

$G^o_{n'_i n''}$ est le potentiel thermodynamique d'une goutte d'eau "pure" contenant n'_i

molécules d'eau et n'' molécules de sel :

$$G^{o}_{n'_i n''} = n'_i \mu'_2 + k T n'_i \text{ Log } \frac{n'_i}{n'_i + n''} + n'' \mu''_2 + k T n'' \text{ Log } \frac{n''}{n'_i + n''} + 4 \pi \sigma r^2 \qquad (43)$$

Le potentiel thermodynamique total est alors :

$$G = G' + \sum_{n'_i} N_{n'_i n''} G_{n'_i n''} \qquad (44)$$

L'équilibre aura lieu pour $\Delta G = 0$. L'équation (44) permet de calculer le nombre N de gouttes nécessaire pour que $N_{n'_i n''}$ gouttes soient en équilibre.

Les calculs numériques de KOHLER montrent que N est considérable. Par exemple pour que 5 gouttes formées sur des noyaux salins de $1,85.10^{-14}$ g et contenant $1,265.10^{-12}$ molécules d'eau soient en équilibre, il faut que N soit égal à $3,33.10^{9}$. On trouve, de plus, que la courbe de répartition des gouttes suivant leurs dimensions, est une courbe de dispersion autour de la valeur $N_{n'_i n''}$. Le spectre de dimension est extrêmement étroit autour de cette valeur moyenne. Les différences de rayon entre les gouttes qui sont en équilibre et celles qui ne le sont pas échapperaient à nos moyens d'observation. On devrait donc trouver que toutes les gouttes d'un brouillard ont même rayon. Une telle répartition n'a jamais été signalée, ce qui est normal puisque les noyaux de condensation naturels ne sont pas de masses identiques et que la pression de vapeur d'eau dans un brouillard ne peut pas rester constante du fait même de la condensation.

Si la structure granulométrique d'un brouillard est dûe à la mise en équilibre individuelle des gouttes, cette structure dépend de la valeur de l'humidité relative. Une sursaturation même très faible, détermine au sein du brouillard deux catégories de gouttes : celles qui sont en équilibre stable et celles qui tendent à grossir indéfiniment. Le taux de sursaturation influe sur le nombre de gouttes entrant dans la catégorie des gouttes instables. La répartition granulométrique des gouttes stables pourra être déterminée directement si l'on connaît l'humidité relative et la masse du noyau salin de chaque goutte. Seuls resteront indéterminés les rayons des gouttes instables puisqu'ils évoluent en fonction du temps.

EQUILIBRE A TEMPERATURE ET MASSE TOTALE D'EAU CONSTANTE

Pour correspondre aux conditions réalisées dans les brouillards, le problème de l'équilibre d'un ensemble de gouttes ne doit pas être traité à pression de vapeur d'eau constante. En effet la condensation ou l'évaporation des gouttes font varier l'humidité relative au sein de l'air brouillardeux. L'étude des conditions d'équilibre doit être faite en considérant que la masse totale d'eau, à l'état de vapeur ou condensée, est constante. DUFOUR et DEFAY (1956) déterminent les conditions de stabilité de l'équilibre des gouttes à partir du signe de la dérivée partielle de l'affinité de condensation A_c par rapport à son avancement.

L'affinité de condensation (DUFOUR et DEFAY - 1956) a pour expression

$$A_c = \frac{RT}{M} \left(\text{Log} \frac{p}{p_o} - \frac{K'}{r} + \frac{\beta K''}{r^3} \right) \qquad (45)$$

où $K' = \frac{2 \sigma v' M}{R T}$ et $K'' = \frac{3 M m v'}{4 \pi M'}$

et β est le coefficient osmotique apparent.

L'équilibre est stable si la dérivée $\left(\frac{\delta A_c}{\delta m''} \right)_{T,p}$ est négative et instable lorsqu'elle est positive. Cette dérivée peut se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{\delta A_c}{\delta m''} \right)_{Tp} = \frac{R T}{M} \left[- \frac{n_a}{M n_v (n_a + n_v)} + \frac{v'}{4 \pi r^4} \left(K' - \frac{3 \beta K''}{r^2} \right) - \frac{v'}{4 \pi r^3} \left(\frac{\delta K'}{\delta r} - \frac{K'' \frac{\delta \beta}{\delta r}}{r^2} \right) \right] \qquad (46)$$

En tenant compte de l'équation des gaz parfaits et du fait que la goutte peut être considérée comme étant constituée d'eau pure (K' = Cte et K'' = 0) la relation (46) s'écrit :

$$V \lessgtr \frac{4 \pi R T r^4}{M v' K' p} \qquad (47)$$

DUFOUR et DEFAY ont calculé la valeur de V pour que l'équilibre soit indifférent, c'est à dire pour que la goutte ait un rayon égal à r_c. Pour des gouttes de 5.10^{-4}cm

et 2.10^{-3} cm de rayon, V doit être égal respectivement à 1,3 et 346 cm3. Les volumes ainsi calculés sont beaucoup plus grands que ceux qui existent dans les nuages. Les auteurs en déduisent que les gouttes de nuage sont thermodynamiquement stables.

Si l'on admet que les gouttes sont stables, la relation (47) s'écrit :

$$V < \frac{4 \pi R T r^4}{M v' K' p} \qquad (48)$$

et permet alors, de calculer r pour un volume V donné, connaissant p et le nombre N de gouttes existant dans le volume V :

$$r \geq \sqrt[4]{\frac{2 \sigma M}{R T} \cdot \frac{p M}{4 \pi R T} \cdot \frac{1}{N}} \qquad (49)$$

r représente le rayon minimum que doivent avoir les N gouttes par cm3 d'air brouillardeux pour être en équilibre thermodynamique. Les N gouttes sont supposées avoir le même rayon. Le tableau 62 donne les valeurs de r calculées à partir de la relation (49) pour quatre températures différentes.

N	t = 258°K	t = 273°K	t = 288°K	t = 298°K
10	2,04	2,62	5,17	5,89
20	1,72	2,20	4,37	4,98
50	1,36	1,75	3,46	3,94
100	1,45	1,47	2,91	3,31
200	0,96	1,24	2,44	2,78
500	0,77	0,98	1,94	2,21
1 000	0,64	0,83	1,63	1,95
5 000	0,43	0,55	1,09	1,24
10 000	0,36	0,47	0,92	1,05
50 000	0,24	0,31	0,61	0,70
100 000	0,20	0,26	0,52	0,59

Tableau 62

TABLEAU RECAPITULATIF DES SYMBOLES UTILISES

A_c = affinité de condensation

C = concentration de la solution saline (g sel anhydre/cm3 solution)

G = potentiel thermodynamique total

h = humidité relative (100 p/p_o)

i = facteur d'ionisation

J = vitesse de formation d'agrégats

k = constante de Boltzmann

M = masse molaire de l'eau

M' = masse molaire du sel dissous

m = masse du noyau de condensation

m' = masse d'une molécule d'eau

m''= masse de l'eau dans la phase liquide

N = nombre total de gouttes dans 1 cm3

$N_{n'_i n''}$ = nombre de gouttes contenant n'_i molécules d'eau et n'' molécules de sel

n = nombre de molécules d'eau à l'état de vapeur, dans 1 cm3

n' = nombre de molécules d'eau dans une goutte

n'' = nombre de molécules de sel dans un noyau de condensation

n_a = nombre de molécules d'air sec

n_v = nombre de molécules de vapeur d'eau dans la phase gazeuse

p = pression partielle de vapeur d'eau à la surface de la goutte

p_o = pression de vapeur saturante de l'eau à la température T

q = nombre de charges électriques (u.e.s. c.g.s.)

R = constante des gaz parfaits

r = rayon de la goutte

r_c = rayon critique d'une goutte

S_{13} = surface de séparation des phases 1 et 3

S_{23} = surface de séparation des phases 2 et 3

S_{12} = surface de séparation des phases 1 et 2

T = température absolue

V = volume de la phase gazeuse

v = volume occupé par une molécule d'eau à l'état liquide

v' = volume spécifique de l'eau

W_c = énergie de formation d'un germe d'eau pure

X = nombre de molécules frappants 1 cm^2 par seconde

β = coefficient osmotique apparent

μ = potentiel thermodynamique d'une molécule de vapeur d'eau

μ'_1 = potentiel thermodynamique d'une molécule d'eau dans une goutte de solution saline

μ'_2 = potentiel thermodynamique d'une molécule d'eau dans une goutte d'eau pure

μ''_1 = potentiel thermodynamique d'une molécule de sel dans une goutte de solution saline

μ''_2 = potentiel thermodynamique d'une molécule de sel du noyau de condensation

$\mu_{n'_i n''}$ = potentiel thermodynamique d'une goutte contenant n'_i molécules d'eau et n'' molécules de sel

ρ = densité de l'eau

σ = tension superficielle de l'eau

σ' = tension superficielle de la solution

σ_{13} = tension interfaciale des phases 1 et 3

σ_{23} = tension interfaciale des phases 2 et 3

σ_{12} = tension interfaciale des phases 1 et 2

Chapitre C

CONFRONTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES

Les gouttes sont supposées être en équilibre hygrométrique avec l'air ambiant

Cas où les gouttes ne sont pas en équilibre hygrométrique

INTRODUCTION

Les valeurs numériques calculées à partir des relations théoriques correspondent à un état d'équilibre entre les phases constitutives de l'aérosol. La confrontation de ces valeurs théoriques avec les résultats expérimentaux n'a donc de sens que si l'on admet que les gouttes sont en équilibre hygrométrique avec l'atmosphère qui les entoure.

Dans le cadre de cette hypothèse, généralement admise, nous envisagerons successivement :

- le cas où l'humidité reste constante (le processus de condensation ne modifiant pas l'humidité relative de l'air). Deux cas sont à envisager suivant que l'humidité atteint exactement 100% par valeurs croissantes sans jamais dépasser cette valeur, ou qu'il existe une sursaturation constante et bien définie.
- le cas où la température et la masse totale d'eau (sous forme de liquide et de vapeur) sont constantes.

Nous allons voir que ces divers cas ne permettent pas d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux, ce qui nous a conduit à admettre que les structures granulométriques des brouillards ne correspondent pas à un état d'équilibre entre phases.

LES GOUTTES SONT SUPPOSEES ETRE EN EQUILIBRE HYGROMETRIQUE AVEC L'AIR AMBIANT

L'HUMIDITE EST EXACTEMENT EGALE A 100%

Supposons que les gouttes soient en équilibre hygrométrique et que la condensation de vapeur d'eau nécessaire à leur mise en équilibre ne fasse pas varier l'humidité relative de l'air. Admettons en outre, que l'humidité relative de l'air puisse atteindre 100% sans toutefois dépasser cette valeur. Dans ce cas, seuls peuvent intervenir les noyaux de condensation hygroscopiques. Nous avons vu, en effet, que la formation de gouttes d'eau pure ou de gouttes sur des ions ou des particules insolubles nécessite une sursaturation variable suivant les cas.

1°) Expériences faites en cuves, sur des gouttes isolées.

Les expériences effectuées sur des gouttes isolées placées dans des cuves conditionnées par de l'eau pure montrent que les rapports théoriques de grossissement (tableau 58) n'ont jamais été atteints. Ce résultat peut être du à plusieurs causes. D'une part les condensations capillaires qui se produisent sur les parois des cuves sont susceptibles de maintenir l'humidité à une valeur qui est toujours légèrement inférieure à 100% (de l'ordre de 99,80 à 99,99 %). D'autre part, le fil d'araignée servant de support aux gouttes peut perturber leur mise en équilibre au voisinage même de 100%, alors que son influence est négligeable aux humidités plus faibles.

Le fait de ne pas pouvoir atteindre le diamètre théorique d'équilibre rend impossible l'étude des vitesses de grossissement de gouttes placées à 100% d'humidité relative. Cependant les expériences effectuées en créant une sursaturation momentanée (tableau 41) montrent que seules les petites gouttes (de l'ordre de 0,6 à 9 microns de diamètre à h = 98%) parviennent à des diamètres supérieurs à la valeur théorique. Les plus grosses gouttes (dont le diamètre est supérieur à 9 microns à h = 98%), ayant des vitesses de grossissement beaucoup trop faibles, n'ont pas le temps de grossir sensiblement avant que la sursaturation n'ait cessé. Ce résultat est en accord avec ceux que HOLL et MUEHLEISEN (1955) ont obtenus dans leur chambre à sursaturation continue. Il est à remarquer aussi, que les rapports de grossissement de gouttes placées à 100% donnés par différents auteurs (DESSENS - 1950 b - 1954), BOUTET - 1955, LAGORD - 1961) sont très inférieurs aux valeurs théoriques.

2°) Cas des brouillards artificiels ou naturels

Si l'humidité relative de l'air ne dépasse pas 100% le brouillard présente une structure stable. Les courbes de répartition granulométrique des gouttes doivent se déduire de celles des noyaux de condensation hygroscopiques par application des rapports de grossissement correspondant à chaque diamètre de noyaux. Ainsi, la courbe granulométrique des brouillards formés artificiellement présentant vers 4 ou 6 microns un diamètre de fréquence maximum, la courbe de répartition granulométrique des noyaux de condensation devrait présenter un maximum de fréquence pour des diamètres compris entre 1,2 et 1,6 micron à h = 98% (tableau 58) ou entre 0,6 et 0,8 micron, environ à h = 75% (tableau 18), en admettant qu'ils sont constitués de NaCl. Or les observations aux microscopes optiques ou électronique ne font pas apparaître d'accident sur la courbe de répartition granulométrique des noyaux de condensation (DESSENS - 1946 a, HOSLER - 1950, DESSENS - LAFARGUE - STAHL - 1952, JUNGE - 1952 b, JUNGE - 1955).

De même , les expériences que nous avons effectuées sur des brouillards surfondus sont difficilement explicables si l'on admet qu'ils sont constitués de gouttes en équilibre hygrométrique à 100% d'humidité relative. Les courbes de répartition granulométrique des gouttes sont analogues quelle que soit leur concentration, allant par exemple de 2 600 à 60 500 gouttes par cm3 (figures 24 et 25). En effet si le nombre de noyaux qui participent au processus de condensation varie suivant les expériences sans faire varier la répartition granulométrique des gouttes, il faut aussi admettre que la répartition granulométrique des noyaux de condensation reste sensiblement la même quel que soit le nombre des noyaux qui interviennent. Même dans cette hypothèse, on ne voit pas pour quelles raisons les concentrations en noyaux de condensation augmenteraient quand la température de formation du brouillard diminue.

Si les nuages sont thermodynamiquement stables on devrait aussi trouver des rapports de grossissement bien définis entre les gouttes et leurs résidus. Or DESSENS (1955) ne trouve pas de relation entre les dimensions des gouttes nuageuses et celles de leurs résidus cristallins dont le diamètre moyen est compris entre 0,1 et 0,3 micron. Mais YAMAMOTO et OHTAKE (1955) trouvent que les noyaux qui servent de support aux gouttes de nuage présentent un maximum de fréquence (39%) entre 0,2 et 0,4 micron de diamètre. Le tableau 58 montre que le diamètre d'équilibre à 100% d'humidité relative de gouttes formées sur de tels noyaux est très inférieur au diamètre de fréquence maximum observé pour les gouttes de nuage. Pour atteindre des diamètres comparables à ceux habituellement trouvés dans des nuages, ces gouttes ont nécessairement été placées dans un air d'humidité relative supérieure à 100%.

IL EXISTE UNE SURSATURATION CONSTANTE ET BIEN DEFINIE

En présence d'une sursaturation, des particules d'origines diverses peuvent jouer le rôle de noyaux de condensation. Les conditions d'évolution des gouttelettes sont fondamentalement différentes suivant qu'elles sont constituées de solution saline ou d'eau pure.

La figure 39 déduite de la relation (8) montre que la courbe représentant la variation de l'humidité relative d'équilibre d'une goutte de solution saline en fonction de son rayon, passe par un maximum pour une valeur r_c de ce rayon.

Cette valeur (tableau 57) sépare en deux le domaine d'existence de la goutte : quand r est inférieur à r_c l'équilibre est stable, quand r est supérieur à r_c l'équilibre est instable et la goutte est susceptible de grossir indéfiniment.

Pour une goutte d'eau pure formée soit spontanément, soit sur un ion, soit encore sur une particule insoluble, l'équilibre est toujours instable. Si la goutte a un rayon supérieur au rayon critique r_c fixé par la valeur de la sursaturation, elle pourra grossir indéfiniment. Si le rayon est inférieur à r_c la goutte s'évaporera totalement.

1°) Gouttes formées spontanément et sur des ions.

Les gouttes d'eau pure doivent certainement jouer un rôle négligeable dans la formation des brouillards du fait qu'elles ne peuvent sans doute jamais prendre naissance spontanément dans l'atmosphère. Leur formation a une cadence acceptable (relation 29), nécessite des taux de sursaturation considérables que la présence de noyaux de condensation, hygroscopiques ou non, ne doit pas permettre d'atteindre. De même, les taux de sursaturation nécessaires à leur équilibre hygrométrique (tableau 60) sont élevés, et la moindre diminution d'humidité relative entraine l'évaporation totale des gouttes dont le rayon est juste égal à r_c. KUROIWA (1951) a cependant signalé que des gouttes captées dans un nuage n'ont laissé aucun résidu observable même au microscope électronique.

La présence de charges électriques abaisse la valeur de l'humidité relative d'équilibre d'une goutte d'eau pure. Cependant, pour compenser l'effet de courbure d'une goutte d'eau pure de dimension voisine de celles habituellement trouvées dans les nuages, le nombre de charges électriques élémentaires nécessaires est considérable (tableau 61). Or le nombre de noyaux de condensation portant plusieurs charges électriques élémentaires est très faible (WRIGHT 1936). Si la goutte est formée sur un noyau de condensation hygroscopique et si le nombre de charges électriques est faible, leur influence sur l'équilibre de la goutte est négligeable vis à vis de l'influence du sel dissous.

Nous pouvons conclure de ce qui précède que les gouttes d'eau pure formées spontanément ou sur des ions ne peuvent participer que dans une proportion négligeable à la formation des brouillards en raison des fortes sursaturations qui seraient nécessaires à leur formation et à leur équilibre hygrométrique.

2°) Particules insolubles

Nous envisagerons le cas de substances rigoureusement insolubles dans l'eau. En réalité, le produit de solubilité du solide doit jouer un rôle dans le processus de condensation, même si cette solubilité est très faible.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il est impossible d'évaluer le rôle joué par les particules insolubles dans le phénomène de condensation de la vapeur d'eau dans l'atmosphère. La diversité de leurs formes et des dimensions des pores qu'elles peuvent éventuellement présenter, interdit toute estimation, même grossière, de leur aptitude à condenser la vapeur d'eau. Il est cependant certain que ces noyaux participent au processus de condensation. En effet la présence de noyaux insolubles dans les gouttes de nuages ou de brouillards a souvent été mise en évidence , (KUROIWA - 1951-1956, OGIWARA et OKITA - 1952, MIURA - 1956, JUNGE - 1958).

On peut imaginer qu'une goutte d'eau pure prend naissance par coalescence des germes lenticulaires formés sur les faces de la particule insoluble. Les conditions d'équilibre d'une telle goutte correspondent à l'équation (33) et son diamètre d'équilibre est d'autant plus grand que la sursaturation est plus faible. Si la sursaturation maximale atteinte lors de la formation d'un nuage est faible, ce qui est sans doute fréquemment le cas, on ne devrait mettre en évidence que d'assez gros noyaux insolubles parmi les résidus des gouttes, les particules insolubles plus petites n'ayant pu donner naissance à des gouttes. Malheureusement les résultats expérimentaux n'apportent guère de renseignements précis dans ce sens.

Nous manquons aussi de renseignements sur les particules "mixtes" (comprenant un noyau insoluble et un noyau hygroscopique). Il est cependant possible que ce type de noyau intervienne fréquemment sans que leur rôle puisse être évalué. (OGIWARA et OKITA - 1952, MIURA - 1956). Nous admettrons donc que les noyaux insolubles ou mixtes participent à la formation des brouillards dans des proportions variables. La valeur de la sursaturation maximale fixe les dimensions des particules susceptibles d'intervenir.

3°) Noyaux de condensation naturels

Pour les noyaux de condensation naturels la valeur de la sursaturation a un double rôle : elle fixe le nombre et les dimensions des gouttes stables pour lesquelles r est inférieur à r_c. Ces gouttes sont nécessairement formées sur des noyaux hygroscopiques dont la masse doit être inférieure à la masse critique m_c correspondant à r_c (tableau 57). La sursaturation fixe aussi le nombre de noyaux de condensation hygroscopiques mixtes ou insolubles susceptibles de donner des gouttes thermodynamiquement instables.

Ainsi le nombre de gouttes stables sera d'autant plus faible que la sursaturation est plus élevée, de même, leur rayon d'équilibre sera d'autant plus petit puisque les noyaux de masse supérieure à m_c auront donné des gouttes instables. Inversement, le nombre de noyaux pouvant donner des gouttes instables est d'autant plus grand que la sursaturation est plus élevée. Cette remarque permet d'expliquer l'augmentation des concentrations en gouttes en fonction de l'abaissement de la température constatée lors de l'étude des brouillards surfondus. L'air envoyé dans la cuve étant toujours à la même température, le taux de sursaturation augmente quand la température de l'enceinte diminue. L'augmentation des concentrations en gouttes se ferait donc par accroissement du nombre des gouttes instables, ce qui laisse penser que les brouillards sont constitués par une proportion importante de ces gouttes.

Au moment du prélèvement le rayon des gouttes stables est parfaitement défini, par contre celui des gouttes instables est uniquement fonction de la durée du séjour de chacune des gouttes dans l'air brouillardeux. Or les prélèvements sont effectués au bout de temps variables par rapport au début de la formation du brouillard. Ils devraient donc faire apparaître une proportion variable de grosses gouttes, d'autant plus nombreuses que la sursaturation est plus élevée. Ce résultat ne parait pas ressortir très nettement des expériences effectuées sur les brouillards artificiels. La très grande similitude de structures des brouillards surfondus et de détente (tableau 45 et 50) est surprenante, ces brouillards étant formés dans des conditions variables suivant les expériences. On constate cependant que

les fumées d'un bloc de neige carbonique donnent généralement des spectres de répartition granulométrique plus étalés vers les grands diamètres, les résultats d'ensemble présentent d'ailleurs (tableau 48) une plus grande dispersion que pour les brouillards surfondus et de détente. Ceci est en accord avec les remarques précédentes car le taux de sursaturation atteint au voisinage de la capsule de neige carbonique est certainement très élevé.

En conclusion il apparaît que l'hypothèse d'après laquelle la sursaturation reste constante n'est pas admissible. Tout d'abord on voit mal comment un volume d'air bien défini pourrait contenir une masse infinie de vapeur d'eau permettant à un nombre quelconque de gouttes de grossir indéfiniment. De plus, si cette hypothèse était exacte, les gouttes ayant dépassé le rayon critique grossiraient jusqu'à s'éliminer par gravité. Par contre, les gouttes de rayon inférieur à la valeur critique resteraient stables, ce qui implique qu'au bout d'un certain temps, seules devraient demeurer dans l'air brouillardeux des gouttes stables. Il devrait alors exister un rapport défini entre les dimensions des gouttes et celles de leurs résidus.

LA TEMPERATURE ET LA MASSE TOTALE D'EAU SONT CONSTANTES

Les calculs à température et masse totale d'eau constantes tendent à prouver que les brouillards artificiels et la plupart des nuages sont constitués de gouttes thermodynamiquement stables, puisque les rayons des gouttes sont supérieurs à la valeur moyenne calculée (tableau 62). Ces résultats n'expliquent cependant pas pourquoi les courbes de répartition granulométrique présentent un diamètre de fréquence maximum pratiquement indépendant du nombre total de gouttes, de la température de formation du brouillard et de la nature des noyaux de condensation. De plus, si les gouttes sont dans un état stable, on devrait trouver un rapport régulier entre leurs dimensions et celles de leurs résidus.

En supposant que la température et la pression totale restent constantes on impose à la masse nuageuse des conditions, sans doute, rarement réalisées dans la nature. Suivant les types de nuages, les masses d'air qui participent à leur formation sont le siège de détente dont les taux et les durées sont variables et qui, surtout, ne sont pas isothermes. Ce sont d'ailleurs ces différences de conditions physiques de formation qui sont responsables des différences de structures des nuages. On conçoit que le problème soit extrêmement complexe, car les conditions physiques initiales varient évidemment d'un point à l'autre d'une même masse nuageuse.

CAS OU LES GOUTTES NE SONT PAS EN EQUILIBRE HYGROMETRIQUE

Nous venons de montrer que les relations théoriques d'équilibre ne permettent pas d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux relatifs aux brouillards artificiels. En particulier l'absence d'influence de certains facteurs importants reste inexplicable. Les conditions physiques de formation des brouillards, bien que variables, n'entraînent pas de modifications sensibles des structures granulométriques observées. Il est cependant certain que l'humidité relative, la température, le taux de sursaturation de l'air brouillardeux varient suivant les expériences sans influer sur les structures granulométriques qui restent comparables.

Il est à noter aussi que le nombre, la nature et les dimensions des noyaux de condensation ne paraissent pas jouer un rôle primordial. Les expériences faites sur les brouillards de mélange surfondus montrent que les concentrations en gouttes peuvent atteindre des valeurs considérables sans entrainer de modifications des structures granulométriques. Or de telles concentrations nécessitent vraisemblablement l'intervention, comme noyaux de condensation, en plus des noyaux hygroscopiques, de particules insolubles et même d'ions.

Ces diverses conditions de formation n'ayant qu'une influence secondaire, on est conduit à penser que la courbe de répartition granulométrique des gouttes d'un brouillard est principalement dûe à des propriétés intrinsèques des gouttes. Plus précisément, la vitesse de grossissement des gouttes pourrait être seule responsable des structures granulométriques fréquemment observées.

Une confirmation de cette hypothèse est apportée par les expériences 210 à 214 qui nous semblent particulièrement significatives et importantes. La courbe de répartition granulométrique caractéristique du pulvérisateur est complètement modifiée si l'on pulvérise de l'eau pure au lieu d'une solution saline en équilibre hygrométrique avec l'air ambiant (figures 36 et 37). La courbe granulométrique de ce brouillard d'eau pure, identique à celles des brouillards artificiels, s'explique parfaitement par la différence des vitesses d'évaporation des gouttes d'eau en fonction de leur diamètre (figure 38).

En partant de l'hypothèse que les gouttes de brouillard ne sont pas nécessairement en équilibre hygrométrique avec l'air ambiant et que leurs vitesses de grossissement ou d'évaporation jouent un rôle essentiel, nous allons examiner l'ensemble des résultats relatifs aux brouillards artificiels et aux nuages.

Brouillards formés artificiellement

Considérons tout d'abord le cas des brouillards de mélange surfondus. Le taux de sursaturation maximum atteint est fonction de la température dans la cuve du congélateur. Plus la température est basse et plus la sursaturation est importante. Le nombre de particules diverses susceptibles d'intervenir étant fonction de la sursaturation, il est normal que les concentrations en gouttes de brouillard augmentent quand la température s'abaisse. Les résultats des expériences 73 à 94 le confirment. Les irrégularités constatées dans l'augmentation des concentrations sont parfaitement explicables. Les températures indiquées sont celles de la cuve du congélateur au moment de la formation du brouillard et non celles du brouillard lui-même. Comme les volumes d'air injectés dans la cuve sont variables, la température de l'air brouillardeux n'est pas celle mesurée avant sa formation.

Si nous admettons que les vitesses de grossissement des gouttes sont d'autant plus faibles que leur diamètre est plus grand, une goutte a une vitesse de grossissement de plus en plus faible au fur et à mesure que son diamètre augmente. Mais la condensation de vapeur d'eau par les gouttes a pour effet de diminuer l'humidité relative de l'air, donc de ralentir le processus de condensation, et par suite, de diminuer les vitesses de grossissement des gouttes. Au cours de la condensation, une goutte a une vitesse de grossissement qui diminue du fait de l'augmentation de son diamètre et de l'abaissement de l'humidité relative de l'air. Il est vraisemblable que ce phénomène est surtout sensible au-delà de 3 à 6 microns de diamètre, ce qui expliquerait que la majorité des gouttes atteignent ces diamètres. Une proportion plus faible de gouttes parvient à dépasser ces valeurs, les autres gouttes demeurent plus petites.

On comprend alors que le nombre de gouttes formées n'influe pas sensiblement sur la courbe de répartition granulométrique. La masse de vapeur d'eau condensable étant d'autant plus grande que la sursaturation est plus élevée, on pourrait penser que dans le cas d'une sursaturation élevée les gouttes devraient grossir davantage sans que leur nombre augmente sensiblement. Mais du fait que les vitesses de grossissement diminuent quand le diamètre augmente, les gouttes déjà formées n'ont pas le temps de grossir sensiblement plus, avant que de nouvelles gouttes formées sur ces noyaux de condensation plus petits (intéressés par la sursaturation plus élevée) aient atteint des dimensions voisines du diamètre de fréquence maximum, faisant ainsi baisser la sursaturation.

On comprend aussi que la nature des noyaux de condensation n'intervienne pas dans la constitution granulométrique du brouillard. Ils ont pour rôle d'amorcer la condensation, soit à des humidités inférieures à 100% pour les noyaux hygroscopiques, soit à des humidités supérieures pour les autres particules. Mais une fois la condensation amorcée, l'évolution des gouttes est uniquement fonction de leur diamètre et de la masse d'eau condensable. Ceci explique que les structures granulométriques soient les mêmes, que l'air contienne des fumées de cigarette (expériences 148 à 153), des gouttelettes de LiCl ou NaCl (expériences 164 à 166) et 167 à 169), en plus des noyaux de condensation naturels.

Il apparait que l'évolution d'un brouillard doit s'effectuer en deux étapes fondamentalement différentes. Au cours de la première étape, qui peut être très brève, le brouillard prend naissance en raison de l'existence d'une sursaturation plus ou moins grande, mais de courte durée puisque la formation du brouillard

lui-même tend à la faire baisser. L'évolution des gouttes est alors principalement fonction de leurs vitesses de grossissement. Les prélèvements effectués à ce moment-là ne correspondent certainement pas à un état d'équilibre entre les gouttes et l'air ambiant. Il est vraisemblable que toutes les expériences dont nous avons rapporté les résultats correspondent à cette première phase de l'évolution du brouillard.

Au cours de la deuxième étape, le brouillard évoluera vers un état d'équilibre thermodynamique des gouttes. Certaines d'entre elles doivent s'évaporer permettant ainsi à d'autres de grossir légèrement, jusqu'à l'établissement d'un équilibre hygrométrique très voisin de 100% d'humidité relative. En effet les gouttes ayant dépassé leur rayon critique vont tendre à grossir en faisant baisser l'humidité relative de l'air. Leur grossissement s'arrêtera lorsque l'humidité aura atteint 100%, car toute nouvelle diminution de l'humidité entrainerait leur évaporation quasi totale.

Cette deuxième étape ne peut pas être mise en évidence expérimentalement, car cette évolution est sans doute lente et nécessite que le volume d'air étudié soit parfaitement isolé et en particulier que la température et la masse totale d'eau restent rigoureusement constantes. On conçoit qu'il soit impossible d'étudier cette évolution aussi bien pour des brouillards artificiels que pour des nuages. De plus les mouvements des gouttes, les coalescences possibles, interdisent ou masquent dans tous les cas l'équilibre thermodynamique.

Malgré des conditions d'évolution différentes, les expériences 95 à 100 donnent une idée de ce phénomène. En effet, pour maintenir l'humidité à une valeur au moins égale à la saturation nous avons été obligés de continuer à évaporer de l'eau pendant toute la durée des expériences. Le brouillard n'a donc pas évolué à masse totale d'eau constante. On constate une évolution des diamètres des gouttes vers de plus grandes valeurs et la disparition progressive des petites gouttes soit par grossissement, soit surtout par évaporation. Cette évaporation permet leur retour dans la zone de stabilité de leur domaine d'existence, ce diamètre d'équilibre étant très petit, ces gouttes échappent alors à nos moyens d'investigation. C'est ce qui explique partiellement les diminutions des concentrations en gouttes. HEVERLY (1949) avait déjà constaté que le diamètre des gouttes est fonction de la durée de la détente qui donne naissance au brouillard. PHILLIPS et WOESNER (1952) ont montré qu'en laissant "vieillir" un brouillard le diamètre des gouttes augmente.

Le processus d'évaporation et de grossissement d'une goutte étant sans doute symétrique, on conçoit que la dissipation ou la formation d'un brouillard donne des structures granulométriques identiques. Les expériences effectuées sur des brouillards en voie de formation ou de dissipation montrent bien que le sens d'évolution du brouillard n'influe pas sur les structures granulométriques.

Brouillards naturels

Les résultats expérimentaux dont nous disposons correspondent généralement à l'analyse de volumes d'air importants. Comme les nuages ont toujours des structures hétérogènes, il faut s'attendre à ce que ces résultats soient très variables. Ils sont en effet la somme de structures granulométriques très différentes et se prêtent difficilement à une interprétation précise. Nous essayerons cependant de discuter les résultats qui nous paraissent essentiels.

Il est permis de penser que l'évolution d'un nuage est identique à celle que

nous avons envisagée pour un brouillard artificiel : naissance, puis évolution vers un état d'équilibre.

La première étape nécessite une sursaturation qui fixe le nombre des noyaux qui interviennent dans le processus de condensation. La sursaturation étant variable suivant les nuages et au sein d'un même nuage, il en résulte que les concentrations en gouttes le sont aussi. Au cours de cette première phase les nuages doivent certainement présenter des structures granulométriques semblables à celles des brouillards artificiels puisque là aussi, les vitesses de grossissement des gouttes jouent un rôle essentiel.

Les résultats expérimentaux susceptibles de confirmer cette hypothèse sont extrêmement rares, en premier lieu parce que cette phase est de très courte durée et en second lieu parce qu'elle n'intéresse que la périphérie du nuage. Au sein du nuage les volumes d'air brouillardeux peuvent avoir déjà évolué. Les expériences 193, 194, 197 et 198, effectuées à la périphérie du nuage, dans une zone perturbée par la proximité du sol mais abritée du vent, montrent parfaitement l'identité de structure granulométrique avec les brouillards artificiels. Rappelons aussi que LIDDELL et WOOTTEN (1957) avaient trouvé une structure granulométrique semblable dans un brouillard naturel. Les courbes à deux maximums trouvées par FRITH (1951) et OHTAKE (1957) semblables aux expériences 195, 196, 199 et 200 peuvent s'interpréter en admettant que des volumes de brouillard nouvellement formés se mélangent avec d'autres volumes qui ont déjà évolué.

Les faibles concentrations en gouttes de nuage, comparées aux concentrations en noyaux de condensation habituellement mesurées en atmosphère dégagée, tendent à prouver que les sursaturations maximales qui donnent généralement naissance aux nuages, sont extrêmement faibles. C'est le cas des stratus ou des nuages orographiques où les concentrations dépassent rarement 20 à 30 gouttes/cm3 (SQUIRES et WARNER - 1957, SQUIRES - 1958 a). Dans les cumulus maritimes les concentrations varient de 0 à 50 gouttes dans 60% des cas, et 12% seulement des cumulus continentaux présentent des concentrations supérieures à 1 000 gouttes (SQUIRES 1956).

La différence entre les concentrations en gouttes et en noyaux de condensation habituellement mesurées a pu être expliquée grâce à des techniques de prélèvement ayant un pouvoir de résolution élevé. Ces techniques permettent de constater la présence dans les nuages de très petites gouttes attribuables aux noyaux de condensation qui n'ont pas donné naissance à des gouttes de dimensions mesurables à l'aide des autres techniques (PLUVINAGE et ROCHE 1947, ELDRIDGE 1957 a et b - 1961, DELONCLE - 1962).

La deuxième phase de l'évolution d'un nuage, vers un équilibre thermodynamique des gouttes, n'a jamais été mise en évidence d'une manière précise. Il est vraisemblable que même au sein de la masse nuageuse, là ou les volumes d'air pourraient évoluer vers cet état d'équilibre, il persiste de faibles sursaturations qui permettent une évolution non pas vers cet équilibre, mais vers de plus grands diamètres, par augmentation de la masse d'eau condensable. Ces sursaturations peuvent, peut-être, permettre la formation de nouvelles gouttes. Un nuage est aussi le siège de brassages qui mélangent des masses d'air de stades d'évolution différents, et ces brassages masquent l'éventuelle évolution du nuage. Cependant WEICKMANN et KAMPE (1953) ont constaté dans des cumulus congestus et des cumulo-nimbus que le spectre de répartition granulométrique

est étroit vers la base du nuage, les gouttes sont petites et les concentrations élevées. Ce spectre est large, les gouttes sont plus grosses et moins nombreuses à 2 000 mètres au-dessus de la base et redevient étroit avec de petites gouttes vers le sommet du nuage. On comprend parfaitement le sens de cette évolution dans des nuages ou il existe des courants ascendants importants. A la base et au sommet, le nuage est le siège de brassages avec l'air extérieur, il est donc fortement perturbé et certaines parties sont en voie de formation et d'autres en voie de dissipation. A l'intérieur, le brouillard a commencé à évoluer : les petites gouttes se sont évaporées, les plus grosses ont continué à grossir. Cette augmentation de diamètre des gouttes liée à la diminution des concentrations a été remarquée par SQUIRES (1958 a)

Il est intéressant de noter que SQUIRES et TWOMEY (1958) attribuent aux vitesses d'évaporation la différence de netteté de la forme extérieure des cumulus maritimes et continentaux. Les cumulus continentaux auraient un pourtour régulier et net parce que constitués de petites gouttes, les cumulus maritimes un contour moins net, parce qu'ayant un spectre plus étalé et des concentrations plus faibles.

En définitive, malgré l'extrême complexité des phénomènes, il semble que nous puissions conclure que les structures granulométriques des brouillards naturels doivent être identiques, au moment de leur formation, ou de leur dissipation, à celles des brouillards artificiels. Ces structures ne correspondent pas à des états d'équilibre et sont essentiellement dues aux vitesses de grossissement des gouttes. Les brouillards tendent ensuite à évoluer vers un état d'équilibre thermodynamique qui n'est sans doute jamais atteint en raison des courants produisant des brassages et par suite des échanges thermiques et hygrométriques avec d'autres masses d'air dont les états physiques sont différents. Les gouttes de nuage ne sont alors jamais en équilibre hygrométrique avec l'air ambiant et leurs dimensions peuvent n'avoir en général, aucun rapport avec celles des noyaux de condensation qui leur servent de support. L'humidité à l'intérieur d'un brouillard artificiel ou naturel n'a pas sans doute de valeur bien définie et peut être supérieure, égale ou même inférieure à 100% d'humidité relative.

BIBLIOGRAPHIE

AITKEN - 1880 Cité par COULOMB J. et LOISEL J. (1940)
ALIVERTI G. - 1957 - Géof. pura e applic. 36 - 94
ARNULF A. - BRICARD J. - VERET C. - 1954 - C. R. Ac. Sc. Fr. 238-503
BECKER R. - DORING W. 1935 Ann. de Phys. 24 - 719
BEST A.C. 1951 Quart. J.R. Météo. Soc. 77 - 241
BEST A.C. 1953 " " 79 - 112
BLANCHARD D.C. - WOODCOCK A.H. 1957 Tellus 9 - 2 - 145
BOUTET J. - 1955 - D.E.S. PARIS
BRICARD J. 1948 Recher. Aeron 5 - 63
BRICARD J. - 1953 Physique des nuages P.U.F. PARIS
BRICARD J. - DELONCLE M. - ISRAEL G. - 1959 - Ann. Géoph. 15-3-415
BRICARD J. - DELONCLE M. 1959 Ann. Géoph. 15 - 2 - 272
BROWN E.N. - WILLET J.H. - 1955 Bull. Amer. Meteo. Soc. 36 - 123
BURKE T. - NOLAN P.J. - 1955 - Geof. pura e applic. 31 - 191
CARRIER P. - 1962 - Notes de laboratoire du C.S.U. de PAU
CARRIER P. - 1961 C.R. Ac. Sc. Fr. 252 - 574
CARRIER P. et BARNAUD M. - 1962 - Notes de laboratoire du C.S.U. de PAU
COULIER - 1875 Cité par COULOMB J. et LOISEL J. (1940)
COULOMB J. et LOISEL J. - 1940 - La physique des nuages. Albin Michel PARIS
DAS P.K. - 1956 - Ind. J. Meteo Geoph. 7 - 55
DAY G.J. - 1955 Géof. pura e appli. 31 - 169
DAY J.A. - 1963 - J. R. A. 1 - 191
DEFAY R. - PRIGOGINE I. - 1951 - Tension superficielle et adsorption. Editions DESOER - LIEGE
DELONCLE M. - 1960 - C.R. Ac. Sc. Fr. 250 - 2409
DELONCLE M. - 1962 - Jour. Phys. radium 23 - 269
DELONCLE M. - 1963 - J. R. A. 1 - 107
DESSENS H. - 1946 a C.R. Ac. Sc. Fr. 223 - 915
DESSENS H. - 1946 b Ann. Géoph. 2 - 3 - 276
DESSENS H. - 1946 c Ann. Géoph. 2 - 4 - 343
DESSENS H. - 1947 a Ann. Géoph. 3 - 1
DESSENS H. - 1947 b La météorologie Oct. Déc. 321
DESSENS H. - 1949 Q. J. R. M. S. 75 - 323 - 23

DESSENS H. 1950 a Cent. Proc. R. Météo. soc. 59
DESSENS H. 1950 b Ann. Geoph. 6 - 4 - 331
DESSENS H. 1953 Bull. Obs. Puy de Dôme 33
DESSENS H. 1954 Bull. Obs. Puy de Dôme 113
DESSENS H. 1955 Bull. Obs. Puy de Dôme 59
DESSENS H. LAFARGUE C. - STAHL P. 1952 Ann. Geoph. 8 - 1 - 21
DESSENS J. 1961 Bull. Obs. Puy de Dôme 1
DRAGINIS M. 1958 - Jour. Of Meteo 15 - 481
DUBOIS J. - BARNAUD G. 1962 Notes de laboratoire du C.S.U. de PAU
DUFOUR L. - DEFAY R. 1952 Jour. Sci. Meteo 4 - 13 - 1
DUFOUR L. - DEFAY R. 1956 Beitr. Phys. Atmos. 29 - 2 - 102
ELDRIDGE R.G. 1957 a Jour of Meteo 14 - 1 - 55
ELDRIDGE R.G. 1957 b Jour of Meteo 14 - 6 - 574
ELDRIDGE R.G. 1961 Jour of Meteo 18 - 671
FACY L. 1951 a Jour Sc. Meteo 3 - 10 - 62
FACY L. 1951 b Jour Sc. Meteo 3 - 11 - 86
FACY L. 1952 Jour Sc. Meteo 4 - 13 - 9
FACY L. 1955 Arch. Meteo geoph. Biokl. A - 8
FARLOW N.H. 1958 Jour. of Meteo. 15 - 2 - 228
FEA G. 1955 Arch. Meteo. Geoph. Biokl. 1 - 8 - 3 - 293
FEDELE D. - VITTORI O. 1953 - Rivis. Meteo. Aeron. 4
FOURNIER D'ALBE E.M. 1955 Arch. Meteo. Geoph. Biokl. A - 8 - 216
FOURNIER D'ALBE E.M. 1951 B.I.O. MONACO 995
FOURNIER D'ALBE E.M. - LATEEF - 1953 - Bull. Obs. Puy de Dôme 1
FRITH R. 1951 Q.J.R.M.S. 77 - 333 - 441
GALL R.S. - LA MER V.K. 1955 Ann. Inst. Geoph. Mexico 1 - 49
GODARD L. - LAFARGUE C. 1950 C.R. Ac. Sc. Fr. 231 - 786
GODARD S. 1960 - Bull. Obs. Puy de Dôme 41
GRABOVSKI 1952 Izvest. akad. mauk. SSSR - 2 - 56
HEVERLY J.R. 1949 - Trans. Amer. Geoph. Union 30 - 1 - 15
HINDMANN E. 1964 J.R.A. 1 - 29
HOLL W. - MUHLEISEN R. 1955 - Geof. pura e applic. 31 - 21
HOSLER C.L. 1950 Trans. Amer. Geph. Union 31 - 5 - 707
HOSLER C.L. - BURKHART M.D. - NEUBERGER H. 1952 Bull. Amer. Meteo. Soc. 33 - 6 - 251
HOUGHTON H.C. 1955 Jour. of Meteo. 12 - 4 - 355
HOWELL W.E. 1949 Jour. of Meteo 6 - 2 - 134
ISONO K. - FUJITA H. - KOMABAYASI M. 1956 Jour. of Meteo. Soc. Japan 2 - 34 - 4 - 177
JUNGE C. 1952 Berich. Deutsch. Wetterd. 35 - 261
JUNGE C. 1955 Jour. of Meteo. 12 - 13
JUNGE C. 1954 Jour. of Meteo. 11 - 323
JUNGE C. 1956 Tellus 8 - 127
JUNGE C. 1958 Adv. in Geoph. 4 - 1
JUNGE C. WERBY R.T. 1958 Jour. of Meteo. 15 - 417
KAMIYAMA K. - MORIGUCHI M. 1952 Papers Meteo. Geoph. 3 - 2 - 104
KEILY D.P. - MILLEN S.G. 1960 Jour. of Meteo. 17 - 349

KINOSITA S. Cité par DESSENS H. (1954)
KOHLER H. 1921 Geoph. Publik. 2 - 1
KOHLER H. 1950 Nov. Act. Reg. Sa. Sci. Uppsala 14 - 9
KUROIWA D. 1951 Jour. of Meteo. 8 - 3 - 157
KUROIWA D. 1956 Jour. of Meteo. 13 - 4 - 408
LAFARGUE C. 1953 Bull. Obs. Puy de Dôme 12
LAFARGUE C. 1952 Thèse de Doctorat PARIS
LAGORD J. 1961 Bull. Obs. Puy de Dôme 145
LANGMUIR I. 1918 Cité par TOPLEY B. et WHYTLAW-GRAY R. 1927
LANGSDORF A. 1952 Ind. Eng. Chem. 44 - 6 - 1298
LIDDELL H.F. - WOOTTEN N.W. 1957 Q.J.R.M.S. 83 - 356 - 263
LODGE J.P. 1954 Anal Chem. 26, 1829
LODGE J.P. 1956 Jour. of Meteo. 13 - 3 - 310
LUTZ J. 1955 D.E.S. n°7 PARIS
Mac CREADY P.B. 1962 Bull. Obs. Puy de Dôme 19
MACKU M. - PODZIMEK J. - STAMEK L. 1959 Geof. pura e appl. 42 - 24
MASON B.J. 1957 a Geof. pura e appli. 36 - 9
MASON B.J. 1957 b Geof. pura e appli. 36 - 148
MAY K.R. 1945 J. Sc. Inst. 22 - 187
MAY K.R. 1955 Arch. Indust. Health 481
MAY K.R. 1961 Q.J.R.M.S. 87 - 533
MESZAROS E. 1964 J.R.A. 1 - 1
MIKIROV 1957 Izvest. Akad. Nauk. SSSR - 4 - 512
MIURA A. 1956 Sc. Rep. Tohoku Univ. 5 - 8 - 58
MOORE D.J. 1952 Q.J.R.M.S. 78 - 338 - 596
MOORE D.J. - MASON B.J. 1954 Q.J.R.M.S. 80 - 346 - 583
MULLER W. - THAMS J.C. 1962 Geof. pura e appl. 52 - 214
MURPHY T. 1955 Geof. pura e appl. 31 - 26
NEIBURGER M. - WURTELE M.C. 1949 Chem.Rev. 44 - 21
NOLAN J.J. 1948 Research 1 - 9 - 647
NOLAN P.J. - POLLAK L.W. 1946 - Proc. R. Irish Ac. A 51 - 9
OGIWARA S. - OKITA T. 1952 Tellus 4 - 3 - 233
OHTA S. 1949 Bull. Amer. Meteo. Soc. 30 - 8 - 295
OHTA S. 1955 Bull. Amer. Meteo. Soc. 36 - 456
OHTAKE T. 1957 Sc. Rep. Tohoku Univ. 5 - 9 - 1 - 22
OKITA T. 1955 a Jour. Meteo. Soc. Japan 2 - 33 - 40
OKITA T. 1955 b Jour. Meteo. Soc. Japan 2 - 33 - 59
ORR C. - HURD F.K. - HENDRIX W.P. - JUNGE C. 1958 Jour. Of Meteo 15 - 2 - 240
OWENS J.S. 1926 Proc. R. Soc. London A - 110 - 738
PACAUD H. 1952 C.R. Ac. Sc. Fr. 234 - 722
PARKINSON W.C. 1952 Jour. Geoph. resear. 57 - 2 - 314
PAUTHENIER M. - BRUN E. - DEMON L. 1953 C.R. Ac. Sc. Fr. 236 - 20 - 1067
PAUTHENIER M. - COCHET R. 1953 Rev. génér. élec. 62 - 5 - 255
PERSANO A. 1949 Riv. Meteo. Aeron. 9 - 3 - 3
PHILLIPS B.B. - WOESNER R.H. 1952 Jour. of Meteo 9 - 5 - 369
PICCA R. - SAPORTE R. 1961 Bull. Obs. Puy de Dôme 137
PIDGEON F.D. 1954 Anal. Chem. 26 - 1832

PLANK V.G. 1954 Geoph. res. paper. 31
PLUVINAGE P. - ROCHE P. 1947 Ann. Geoph. 3 - 2 - 141
POLLAK L.W. 1952 Geof. pura e appl. 22 - 75
POLLAK L.W. 1955 Geof. pura e appl. 36 - 21
POLLAK L.W. - METNIEKS A.L. 1959 Geof. pura e appl. 42 - 89
POLLAK L.W. - MURPHY T. 1952 Arch. Meteo. Geoph. Biokl. A 5 - 100
POLLAK L.W. - O'CONNOR T.C. 1955 Geof. pura e appl. 32 - 139
RICH T.A. 1955 Geof. pura e appl. 31 - 60
ROOTH C. 1957 Tellus 9 - 3 - 372
RUBIN S. 1952 Jour. of Atmos. Phys. 2 - 2 - 130
SCHAEFER V.J. 1948 Bull. Amer. Meteo. Soc. 29 - 4 - 175
SCHAEFER V.J. 1952 Ind. Eng. Chem. 1381
SEMONIN R.G. - Mac CREADY R.E. 1961 Jour. of Meteo. 18 - 677
SERPOLAY R. 1955 Bull. Obs. Puy de Dôme 97
SERPOLAY R. 1956 Bull. Obs. Puy de Dôme 33
SERPOLAY R. 1961 Bull. Obs. Puy de Dôme 161
SOUDAIN Y. 1953 Jour. Sc. Meteo. 17 - 16
SOULAGE G. 1957 Ann. Geoph. 13 - 2
SOULAGE G. 1958 Bull. Obs. Puy de Dôme 125
SQUIRES P. 1952 a Aust. Jour. Sc. Res. A 5 - 59
SQUIRES P. 1952 b Aust. Jour. Sc. Res. A 5 - 473
SQUIRES P. 1956 Tellus 8 - 443
SQUIRES P. 1958 a Tellus 10 - 256
SQUIRES P. 1958 b Tellus 10 - 372
SQUIRES P. - GILLESPIE C. 1952 Q.J.R.M.S. 78 - 387
SQUIRES P. - TWOMEY S. 1957 Tellus 9 - 538
SQUIRES P. - TWOMEY S. 1958 Tellus 10 - 262
SQUIRES P. - WARNER J. 1957 Tellus 9 - 475
TAKAHASI Y. 1936 Geoph. magaz. 10 - 321
TOPLEY B. - WHYTLAW-GRAY R.W. 1927 Phil. Mag. 4 - 873
TSUJI M. 1948 Jour. Meteo. Soc. Japan 26 - 40
TSUJI M. 1951 Geoph. magaz. 22 - 15
TWOMEY S. 1953 Jour. of appl. phys. 24 - 1099
TWOMEY S. 1954 Jour. of Meteo. 11 - 334
TWOMEY S. 1955 Jour. of Meteo. 12 - 81
TWOMEY S. 1959 Geof. pura e appl. 43 - 227
TWOMEY S. 1960 Bull. Obs. Puy de Dôme 1
TWOMEY S. - Mac MASTER K.N. 1955 Tellus 7 - 4 - 458
TWOMEY S. - SEVERYNSE G.T. 1964 J.R.A. 1 - 81
VADELL M. 1961 - Bull. Obs. Puy de Dôme 41
VERET C. 1955 Actes de congrès de CAEN - 74ième Section de l'A.F.A.S. 252
VERZAR F. - KUNZ Y. 1957 Geof. pura e appl. 38 - 215
VITTORI O. 1955 Ark. Meteo. Geoph. Biokl. A - 8 - 204
VOLMER M. - FLOOD H. 1934 - Z - phys. chem. A - 170 - 273
WARNER J. 1955 Tellus 4 - 449
WARNER J. - SQUIRES P. 1958 Tellus 10 - 390

WEBB W.L. 1956 Jour. of Meteo. 13 - 203
WEICKMANN H.F. - KAMPE H.J. 1953 Jour. of Meteo. 10
WOODCOCK A.H. 1950 Amer. Soc. Test. Mater. 50 - 1151
WOODCOCK A.H. 1953 Jour. of Meteo. 10 - 362
WOODCOCK A.H. - BLANCHARD D.C. 1955 Tellus 7 - 4 - 437
WOODCOCK A.H. - GIFFORD M. 1949 Jour. Mar. Res. 8 - 177
WRIGHT H.L. 1940 Q.J.R.M.S. 66 - 66
WRIGHT H.L. 1936 Proc. Phys. Soc. 48 - 675
YAMAMOTO G. - MIURA A. 1949 Sc. Rep. Tohoku Univ. 1 - 2 - 80
YAMAMOTO G. - MIURA A. 1951 Sc. Rep. Tohoku Univ. 3 - 34
YAMAMOTO G. - OHTAKE T. 1955 Sc. Rep. Tohoku Univ. 7 - 1 - 10

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

DETERMINATION DE LA CONSTANTE HYGROMETRIQUE CRITIQUE DES SELS MINERAUX

Vu et approuvé
Bordeaux, le 15 Juin 1965
Le Doyen
de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le 16 Juin 1965
Le Recteur
de l'Académie de Bordeaux
J. BABIN

Imprimée par

LA SOCIETE PYRENEENNE DE REPRODUCTION OFFSET

1 Place Albert 1er PAU (Basses - Pyrénées)